

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Orgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**Teoría de perturbaciones de fluidos moleculares**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Luis Fernández Abascal**

**Madrid, 2015**

José Luis Fernández Abascal

TP  
1982  
028



x-53-087816-9

TEORIA DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS MOLECULARES

Departamento de Química- Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1982



BIBLIOTECA

© José Luis Fernández Abascal  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-366665- 1981

Autor : JOSE LUIS FERNANDEZ ABASCAL

Director : DR. D. MANUEL LOMBARDERO DIAZ  
Investigador Científico del C.S.I.C.

## TEORIA DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS MOLECULARES

### MEMORIA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Instituto "Rocasolano"  
C.S.I.C.

Dpto. Química-Física  
Fac. Ciencias Químicas  
Universidad Complutense

MADRID, MARZO de 1981



*A Javi y Pepe*

*A Mercedes*

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto Rocasolano del C.S.I.C y en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid , bajo la dirección del investigador científico del C.S.I.C. Dr. D. Manuel Lombardero Díaz , a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por la estrecha colaboración que hemos mantenido durante la elaboración del mismo.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Prof.Dr. D. Mateo Díaz Peña , Catedrático de Química Física de esta Facultad , por haber aceptado la presentación de esta Tesis y por su valiosa ayuda en el desarrollo del trabajo.

Es un placer reconocer la deuda contraída con el Dr. D. Santiago Lago por su apoyo y por las útiles discusiones mantenidas con él y con los compañeros , el Dr. D. Eduardo Enciso Rodríguez y D. Claudio Martín , a quienes hago extensivo este reconocimiento.

Es necesario dejar constancia de mi agradecimiento a Dña. Mercedes Domercq ya que su trabajo ha supuesto la base económica más importante de nuestra convivencia.

Finalmente , deseo dar las gracias a todas aquellas personas que , callada pero efectivamente , han hecho posible este trabajo.





## INDICE

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I - TEORIAS DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS SIMPLES	
1.1 - INTRODUCCION.....	9
1.2 - TEORIA DE PERTURBACIONES DE BARKER-HENDERSON.....	13
1.3 - TEORIA DE WEEKS-CHANDLER-ANDERSEN.....	18
1.4 - COMPARACION DE LAS TEORIAS B-H Y WCA.....	20
CAPITULO II - TEORIA DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS QUE INTERACCIONAN MEDIANTE UN POTENCIAL ATOMO-ATOMO	
MO	
2.1 - INTRODUCCION.....	24
2.2 - MODELO MOLECULAR.....	25
2.3 - FUNCION DE PARTICION E INTEGRAL DE CONFIGURACION.	29
2.4 - FUNCIONES DE CORRELACION ATOMO-ATOMO.....	31
2.5 - DESARROLLO DE LA TEORIA.....	35
2.5.1 - Potencial generalizado.....	36
2.5.2 - Derivadas de la integral de configuración respecto a los parámetros de perturbación.....	41
2.5.3 - Expresion final del desarrollo.....	44
CAPITULO III - PROPIEDADES DEL SISTEMA HISM	
3.1 - INTRODUCCION.....	50

3.2 - CALCULO DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION EN LA APROXIMACION RISM.....	52
3.2.1 - Obtención de las ecuaciones RISM.....	53
3.2.2 - Desarrollo del método variacional para un sistema HISM diatómico homonuclear.....	58
3.2.3 - Resultados numéricos.....	66
3.3 - ECUACION DE ESTADO.....	80
CAPITULO IV - PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL NITROGENO	
4.1 - INTRODUCCION.....	90
4.2 - ECUACION DE ESTADO.....	91
4.2.1 - Presión y factor de compresibilidad.....	106
4.2.2 - Curva de equilibrio líquido-vapor.....	115
4.3 - ENTROPIA Y ENERGIA INTERNA.....	124
CAPITULO V - PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE OTRAS MOLECULAS DIATOMICAS	
5.1 - INTRODUCCION.....	133
5.2 - VARIACION DE LAS PROPIEDADES CON LA ANISOTROPIA MOLECULAR.....	135
5.3 - PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS HALOGENOS.....	146
5.4 - PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL CO <sub>2</sub> (diatómico)....	154
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	165
BIBLIOGRAFIA.....	167
APENDICE.....	175

### INTRODUCCION

Los líquidos y los fluidos densos se diferencian de los gases diluidos por la importancia de los procesos de colisión y de las interacciones de corto alcance y de los sólidos por la ausencia de interacciones de largo alcance. Su estructura está dominada por el efecto del " volumen excluido " asociado al empaquetamiento de partículas fuertemente repulsivas a cortas distancias.

El mayor obstáculo para el desarrollo teórico de los líquidos es el hecho de que no existe un modelo idealizado comparable con el gas perfecto o el sólido armónico , ambos tratables de forma exacta. Por tanto , es razonable suponer el líquido como un estado intermedio entre el gas y el sólido.

Fué Van der Waals<sup>1</sup> el primero en señalar la continuidad de la transformación de vapor a líquido. Su célebre ecuación de estado , capaz de reproducir este equilibrio de fases, se basa en suponer finito el volumen de las moléculas del fluido al tiempo que en postular la presencia de débiles fuerzas de interacción de carácter atractivo. La falta de conocimientos acerca de estas fuerzas así como de la distribución de las moléculas en el

seno del fluido limitaron su teoría a una ecuación con dos parámetros ajustables. El trabajo de Van der Waals , aunque coincide en esencia con las modernas teorías de perturbaciones , carecía así de posibilidades de superación dados los conocimientos de aquella época.

Por el otro camino , las teorías de red<sup>2</sup> utilizan la similitud del estado líquido con el sólido. Inicialmente fueron de gran utilidad prediciendo de forma cuantitativa las propiedades termodinámicas pero la ausencia de avances en los últimos años nos permiten hablar de un cierto agotamiento de este tipo de teorías.

Los métodos basados en el cálculo de la función de distribución suponen un tratamiento original y propio de los fluidos. El desarrollo de estas teorías fué paralelo al de la Mecánica Estadística y son conocidos genéricamente con el nombre de teorías de ecuaciones integrales debido a que se basan en la resolución de una ecuación integro-diferencial. Estas relaciones necesitan aproximaciones adicionales para ser resolubles. Así , la ecuación de Percus-Yevick<sup>3</sup> puede escribirse a partir de la ecuación propuesta por Ornstein y Zernike<sup>4</sup>. En la revisión de Watts<sup>5</sup> pueden encontrarse detalles de este tipo de teorías.

El tratamiento de sistemas poliatómicos en este marco conlleva un considerable gasto de tiempo de ordenador por lo -

que se han desarrollado pocos intentos en este sentido. Sin embargo , tanto por los potentes instrumentos matemáticos que ha contribuido a desarrollar - tratamiento por diagramas<sup>6</sup> , técnicas de análisis funcional<sup>7</sup> y variacional<sup>8</sup> - como por su necesidad en el cáluculo de las propiedades del sistema de referencia de las teorías de perturbaciones , las ecuaciones integrales siguen constituyendo uno de los principales focos de interés en el estudio de los fluídos.

Al aplicar una teoría del estado líquido no es posible separar los errores debidos al modelo potencial utilizado de los debidos a las aproximaciones teóricas. Consecuentemente , deben emplearse otros procedimientos de verificación , lo que a menuudo se realiza por comparación de los resultados con simulación . Dos son los métodos disponibles : el método de Monte Carlo<sup>9</sup> y el de dinámica molecular<sup>10</sup>. La primera de estas técnicas "pseudo-experimentales" supone la generación de configuraciones del sistema de forma que se asegure que estas configuraciones están distribuídas en el espacio de las fases de forma proporcional al factor de Boltzmann. Las propiedades termodinámicas se calculan promediando la - magnitud apropiada sobre todas las configuraciones.

En el método de dinámica molecular se resuelven las ecuaciones de movimiento del sistema de partículas interaccionantes. Las propiedades de equilibrio se determinan promediando en el tiempo a lo largo de un intervalo suficientemente largo. Estas técu

nicas de simulación implican un gasto extraordinariamente grande de tiempo de computación pero proporcionan una información sumamente valiosa para poner de manifiesto la exactitud de modelos y teorías .

Las teorías de perturbaciones son actualmente , junto con los métodos de simulación , el objeto de la mayor parte de los trabajos sobre flúidos. Aunque su origen puede remontarse a los estudios de Van der Waals , su desarrollo se ha producido en los últimos veinticinco años. La razón de este estancamiento seguido de un progreso vertiginoso es fácil de comprender . En general , una teoría de perturbación es un procedimiento de obtener la solución de un problema complejo por desarrollo - habitualmente en serie de Taylor - en torno a la solución conocida de otro problema más sencillo. La elección de un sistema de referencia parecido al de un flúido denso es conocida : las fuerzas repulsivas determinan básicamente la estructura de los flúidos por lo que el sistema de referencia más sencillo a utilizar estará formado por esferas duras. Pues bien , incluso las propiedades de este sistema de referencia sencillo son difíciles de obtener y ha sido precisamente el avance en este campo el que ha permitido el desarrollo de las teorías de perturbaciones.

Los primeros trabajos modernos sobre teorías de perturbaciones <sup>11</sup> pusieron a punto un formalismo matemático que toda

vía hoy es utilizado ampliamente. Sin embargo , la ausencia de cri  
terios para escoger el valor del diámetro de las esferas duras con  
ducía a pobres resultados aún cuando ya podían utilizarse valores  
aceptables de las propiedades de dicho sistema. Esta situación fué  
puesta de manifiesto y resuelta por Barker y Henderson cuyos traba  
jos<sup>1 2</sup> demostraron la gran potencialidad de este tipo de teorías .  
El diámetro de esferas duras propuesto por Barker y Henderson de  
pende de la temperatura del sistema y asegura una rápida convergen  
cia de la serie.

En el año 1971 Weeks , Chandler y Andersen <sup>13</sup> uti  
lizaron una descomposición del potencial por la que el sistema de  
referencia no está formado por cuerpos duros pero cuyas propieda-  
des pueden relacionarse fácilmente con las de este modelo. Como re  
sultado proponen un diámetro de esferas duras dependiente de la -  
temperatura y de la densidad que mejora notablemente la convergen  
cia aunque incrementa en la misma medida el tiempo de cálculo .

Los trabajos de Weeks y col. dejaban así práctica-  
mente resueltos los problemas del estudio de las propiedades ter-  
modinámicas de equilibrio de flúidos simples. El tratamiento de -  
sistemas poliatómicos nos sitúa de nuevo en la problemática de la  
elección de un sistema de referencia de propiedades conocidas. U-  
na posibilidad es utilizar un sistema de referencia esférico me-  
diante un doble desarrollo de perturbación o acoplándole interac-  
ciones multipolares<sup>14</sup>.



El avance de teorías que calculan las propiedades de sistemas no-esféricos posibilita la utilización de éstos como sistema de referencia en teorías de perturbaciones aplicables a fluidos moleculares. Así, Boublik <sup>15</sup> ha utilizado una función de distribución semiempírica -con base en resultados de Monte Carlo - en un desarrollo tipo Barker-Henderson para calcular las propiedades termodinámicas del nitrógeno suponiendo que ésta molécula puede representarse por un esferocilindro. Los resultados, bien por lo aproximado de la función de distribución o por los parámetros del potencial de Kihara utilizado, no mejoran los obtenidos suponiendo simetría esférica al potencial.

La obtención de una solución bastante aproximada de las funciones de correlación de un sistema de esferas duras fundidas - también llamado HISM (Hard Interaction Site Model) - ha abierto nuevas posibilidades. El método de resolución utilizado, conocido con el nombre de ecuaciones RISM <sup>16</sup> (Reference Interaction Site Model), se basa en una ecuación integral semejante a la de Percus-Yevick para monoatómicas pero que mediante un principio variacional se transforma en un sistema de ecuaciones no lineales. Este sistema de cuerpos duros reproduce adecuadamente los factores de estructura de varias moléculas poliatómicas a las que se ha aplicado <sup>17</sup> por lo que debe ser un buen sistema de referencia para fluidos cuyas interacciones puedan representarse mediante un potencial átomo-átomo (potencial ISM - Interaction Site Model).

El objeto del presente trabajo es desarrollar una teoría de perturbaciones del tipo Barker-Henderson aplicable a sistemas que interaccionan según el potencial ISM y cuyo sistema de referencia sea el modelo HISM. La teoría propuesta se aplica posteriormente al cálculo de las propiedades termodinámicas del  $N_2$ , halógenos y  $CO_2$ .

El capítulo I se dedica al estudio de las teorías de perturbaciones de fluidos simples y de las razones que nos deciden a generalizar la teoría de Barker y Henderson.

En el capítulo II se desarrolla la teoría de perturbaciones de fluidos que interaccionan mediante un potencial ISM. Para ello es necesario definir el modelo molecular, obtener la función de partición del sistema y definir las funciones de correlación átomo-átomo.

El capítulo III tiene por objeto el cálculo de las propiedades del sistema de referencia. En particular expondremos la obtención y método de resolución de las ecuaciones RISM y analizaremos las diferentes soluciones propuestas para la ecuación de estado del sistema HISM.

En el capítulo IV se aplica la teoría al cálculo de las propiedades termodinámicas del  $N_2$ . Los resultados obtenidos permiten comprobar la validez de la teoría por comparación con re-

sultados de simulación y con los proporcionados por la teoría original de Barker y Henderson.

El capítulo V está dedicado al estudio de moléculas lineales de mayor anisotropía molecular que la del nitrógeno como son los halógenos (  $F_2$  ,  $Cl_2$  y  $Br_2$  ) y dióxido de carbono. Los resultados se comparan con los datos disponibles tanto experimentales como de dinámica molecular.

## CAPITULO I

### TEORIAS DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS SIMPLES

#### 1.1 INTRODUCCION

Gèneralmente , las fuerzas intermoleculares pueden separarse de forma natural en una zona de corto alcance fuertemente repulsiva y una zona atractiva de largo alcance. Además , las variaciones del potencial son bruscas en la zona repulsiva mientras varían suávemente en la atractiva.

A altas densidades la estructura del líquido está ampliamente determinada por los efectos de empaquetamiento asociados a la impenetrabilidad de las moléculas. De esta forma , podemos - considerar que las fuerzas atractivas proporcionan un substrato potencial cuyo efecto es el de cohesionar las moléculas pero que no modifican la estructura del fluído. Esto conduce a relacionar las propiedades de ún líquido dado con las de un "sistema de referen- cia" formado por moléculas con interacciones puramente repulsivas siendo tratadas las fuerzas atractivas como una "perturbación" que

modifica ligeramente las propiedades del sistema de referencia.

La idea de representar un fluido por un sistema de esferas duras moviéndose en un campo uniforme de potencial se encuentra ya en los trabajos de Van der Waals<sup>1</sup> cuya famosa ecuación de estado fue deducida esencialmente a partir de las consideraciones anteriormente expuestas. La expresión que obtuvo para la energía libre de Helmholtz,  $A$ , de un sistema de  $N$  partículas confinadas en un volumen  $V$  es

$$A = A_0 - (N^2/V) a \quad (1.1)$$

donde  $A_0$  es la energía libre del gas de esferas duras y  $a$  representa las contribuciones de las fuerzas atractivas. Sin embargo, como en aquella época no se conocían las propiedades del sistema de referencia, el valor de  $A_0$  lo reemplazó por el de la energía Helmholtz de un gas perfecto cuyo volumen fuese el volumen libre  $V_f$  debido a que las propias moléculas ocupan un espacio finito  $b$

$$V_f = V - Nb \quad (1.2)$$

Como el tamaño  $b$  de la molécula tampoco era conocido, la teoría dependía de dos parámetros que permitían ajustar las propiedades de los fluidos. En particular, diferenciando (1.1) respecto al volumen y sustituyendo (1.2) se llega a la ecuación de estado

$$\left( p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT \quad (1.3)$$

La teoría de Van der Waals justifica cualitativamen

te el fenómeno de la condensación y la existencia de un punto crítico en la curva de coexistencia líquido-vapor. Sin embargo, sus resultados son tan sólo cuantitativos cuando se aplican a la ecuación de estado de gases diluidos.

Este desarrollo de perturbaciones no ha sido superado hasta épocas recientes. Carece de sentido aquí el trazar el desarrollo histórico que condujo a las actuales teorías ya que puede encontrarse en varios trabajos de recopilación<sup>18</sup>. Sí interesa en cambio - y esta es la razón de comenzar el capítulo con la teoría de Van der Waals - plantearse cuáles son los pasos a seguir para dar una descripción completa del desarrollo de una teoría de perturbaciones :

- Definir un modelo molecular y separar las interacciones repulsivas del componente atractivo del potencial. En la figura 1.1 se representan de izquierda a derecha la descomposición propuesta por las teorías de Mc Quarrie y Katz<sup>11</sup>, Barker y Henderson<sup>12</sup>, y Weeks, Chandler y Andersen<sup>13</sup>.

- Desarrollar la función de partición del sistema en términos de las propiedades del sistema de referencia. La convergencia de la serie debe ser rápida por lo que debe bastar en principio con la perturbación de primer orden para dar cuenta de las propiedades del sistema real.

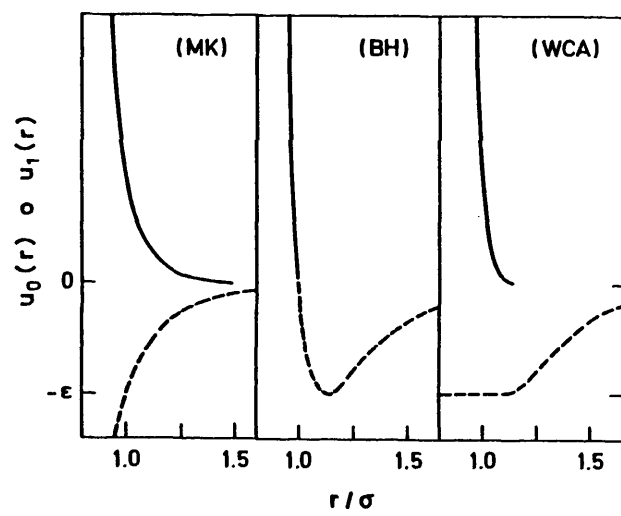


FIG. 1.1

- Obtención de las propiedades del sistema de referencia. Este apartado incluye el cálculo de las funciones de correlación y de la energía libre de Helmholtz. Para ello, las teorías de perturbaciones remiten normalmente a otras teorías, resultados de simulación o semiempíricos. Frecuentemente es el paso que requiere mayor esfuerzo teórico.

En el presente capítulo se estudiará cómo resuelven estos problemas las dos principales teorías de perturbaciones de fluidos simples: la de Barker y Henderson<sup>1 2</sup> y la de Weeks, Chandler y Andersen<sup>1 3</sup>. Su estudio permitirá clarificar la problemática de las teorías de perturbaciones y fijar criterios para el desarrollo de una teoría aplicable a fluidos moleculares.

## 1.2 TEORIA DE PERTURBACIONES DE BARKER-HENDERSON

En el apartado anterior hemos señalado los elementos fundamentales de las teorías de perturbaciones. Vamos a fijar ahora nuestra atención sobre una de ellas, la teoría de Barker y Henderson<sup>1 2</sup> (BH). Se parte de las suposiciones habituales de considerar que a) sólo las interacciones pares entre moléculas son importantes por lo que puede considerarse par-aditivo el potencial, y b) son las fuerzas repulsivas las que determinan la estructura del fluido. Al tratarse de un sistema compuesto por moléculas simples la elección obvia del sistema de referen



cia es la de un fluido de esferas duras. Es en la descomposición del potencial y en el tratamiento de la pendiente del potencial repulsivo donde se encuentra la gran aportación de la teoría. Para evitar discontinuidades en el paso del sistema de referencia al sistema real asocian al potencial real  $u(r)$  un potencial generalizado  $v(r)$  en función de dos parámetros de perturbación  $\alpha$  y  $\gamma$ . Este potencial generalizado se convierte en el potencial de esferas duras cuando  $\alpha = \gamma = 0$  mientras que para  $\alpha = \gamma = 1$  lo que se obtiene es el potencial real del sistema. La expresión de  $v(r)$  es

$$\begin{aligned} v(d, \sigma, \alpha, \gamma; r) &= u[d + (r-d)/\alpha] && \text{si } d + (r-d)/\alpha < 0 \\ &= 0 && \sigma < d + (r-d)/\alpha < d + (r-d)/\alpha \\ &= \gamma \mu(r) && \sigma < r \end{aligned} \quad (1.4)$$

La observación de esta expresión indica que  $\alpha$  modifica la pendiente del potencial en la zona repulsiva mientras que  $\gamma$  actúa sobre la profundidad del pozo potencial. El valor de  $\sigma$  es el punto en que se anula el potencial real, esto es,  $u(\sigma)=0$ . En estas condiciones un desarrollo de Taylor de la función Helmholtz  $A$  permite obtener las propiedades del sistema real en función de las del sistema de referencia. Esto se consigue desarrollando el valor de  $A$  en torno al punto  $\alpha = \gamma = 0$  y particularizando el resultado para  $\alpha = \gamma = 1$

$$A = A_0 + \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right)_0 + \left(\frac{\partial A}{\partial \gamma}\right)_0 + \text{términos de orden superior} \quad (1.5)$$

donde los subíndices 0 representan los valores de las magnitudes

evaluados cuando los parámetros de perturbación tienden a cero.

Como  $A$  está intimamente relacionada con la integral de configuración y ésta a su vez con el potencial del sistema, las derivadas  $(\partial A / \partial \alpha)_0$  y  $(\partial A / \partial \gamma)_0$  se obtienen sin problemas (aunque la deducción es tediosa) con el siguiente resultado

$$(\partial A / \partial \alpha)_0 = - 2 \pi N k T \rho d^2 g_0(d) \left\{ d + \int_0^{\sigma} \exp[-\beta u(z)] dz \right\} \quad (1.6)$$

$$(\partial A / \partial \sigma)_0 = 2 \pi N \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_0(r) u(r) r^2 dr \quad (1.7)$$

En estas relaciones  $N$  es el número de moléculas del sistema,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $\beta = 1 / kT$ ,  $\rho$  la densidad numérica  $\rho = N / V$ , siendo  $V$  el volumen del sistema y  $g_0$  es la función de correlación par del sistema de referencia que por la definición del potencial generalizado es un sistema de esferas duras de diámetro  $d$ .

A continuación, Barker y Henderson escogen el valor del diámetro  $d$  de forma que anule la derivada respecto a  $\alpha$

$$d = \int_0^{\sigma} \left\{ \exp[-\beta u(z)] - 1 \right\} dz \quad (1.8)$$

Esta elección garantiza que los sucesivos términos en  $\alpha$  serán pequeños. Conceptualmente representa la suma de las contribuciones en la región repulsiva, separando las contribuciones del sistema de referencia - que vienen representadas por el sistema de esferas

duras de diámetro  $d$  - de las contribuciones del potencial atractivo que están representadas por los términos en  $\gamma$ . El diámetro  $d$  depende de la temperatura pero no de la densidad y es ésta precisamente la única forma de influencia de la temperatura en la teoría. La expresión final de la teoría BH es entonces, en primer orden de perturbación (BH1)

$$A = A_0 + 2\pi N \rho \int_0^\infty g_0(r) u(r) r^2 dr \quad (1.9)$$

Las propiedades del sistema de referencia son actualmente bien conocidas. La función de correlación par puede calcularse a partir de la ecuación de Percus-Yevick<sup>3</sup> mientras que la mejor ecuación de estado conocida es la de Carnahan-Starling<sup>19</sup> que puede integrarse para obtener la energía Helmholtz.

Los resultados obtenidos con la teoría BH al aplicarla al cálculo de las propiedades termodinámicas del argón utilizando como potencial real del sistema el de Lennard-Jones 12-6, son altamente satisfactorias. A altas densidades reproducen con gran exactitud los valores experimentales de la ecuación de estado, energía interna y entropía. Sin embargo, a bajas densidades o altas temperaturas la convergencia de la serie es lenta por lo que es necesario tener en consideración el segundo término de perturbación especialmente en las cercanías del punto crítico. En la tabla 1.1 se comparan algunos resultados para la ecuación de estado con los de la teoría WCA y con resultados de simulación.

La perturbación de segundo orden depende de la función de correlación de tres partículas por lo que sólo puede ser calculado de forma aproximada. Aunque existen varias aproximaciones aceptables<sup>20</sup> es evidente que la complicación adicional que supone el cálculo del término de segundo orden constituye el principal defecto de la teoría.

TABLA 1.1

VALORES DE  $pV/NkT$  PARA EL POTENCIAL LJ (12-6) <sup>18</sup>

$kT/\epsilon$	$\rho\sigma^3$	Simul.	BH1	BH2	WCA
2.74	0.65	2.22	2.24	2.22	2.18
	0.75	3.05	3.14	3.10	3.04
	0.85	4.38	4.48	4.44	4.30
	0.95	6.15	6.41	6.40	6.10
1.35	0.20	0.50	0.55	0.52	0.53
	0.40	0.27	0.26	0.26	0.17
	0.55	0.41	0.41	0.35	0.27
	0.65	0.80	0.91	0.74	0.71
	0.75	1.73	1.87	1.64	1.64
	0.85	3.37	3.54	3.36	3.28
	0.95	6.32	6.21	6.32	5.90
1.00	0.75	0.53	0.71	0.53	0.40
	0.85	2.25	2.48	2.25	2.20
0.72	0.85	0.32	0.70	0.25	0.26

### 1.3 TEORIA DE WEEKS-CHANDLER Y ANDERSEN

Para la descomposición del potencial de Lennard-Jones, Weeks, Chandler y Andersen eligieron un procedimiento de forma que tanto la parte atractiva  $u_0(r)$  como la repulsiva  $u_1(r)$  son funciones continuas en todo el intervalo

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} \text{donde} \quad u_0(r) &= u(r) + \epsilon & \text{si} \quad r < r_{\min} \\ &= 0 & r > r_{\min} \\ u_1(r) &= -\epsilon & \text{si} \quad r < r_{\min} \\ &= u(r) & r > r_{\min} \end{aligned} \quad (1.11)$$

siendo  $\epsilon$  la profundidad del pozo de potencial y  $r_{\min}$  la distancia para la que el potencial es mínimo, es decir,  $u(r_{\min}) = -\epsilon$ . Es fácil demostrar que si  $u(r)$  es el potencial LJ (12-6)

$$r_{\min} = 2^{1/6} \sigma \quad (1.12)$$

siendo  $\sigma$  la distancia para la que el potencial se anula.

Esta separación del potencial no conduce de forma inmediata a un sistema de referencia formado por esferas duras. Como las propiedades de dicho sistema son bien conocidas vamos a relacionar las propiedades de un sistema interaccionando a través de  $u_0(r)$  con las de un sistema de esferas duras. Para ello definimos otro potencial  $v(r)$  por la relación

$$\exp[-\beta v(r)] = \exp[-\beta u_H(r)] + \alpha \left\{ \exp[-\beta u_0(r)] - \exp[-\beta u_H(r)] \right\} \quad (1.13)$$

El parámetro  $\alpha$  permite un paso continuo desde el potencial de esferas duras  $u_H(r)$  de diámetro  $d$ , cuando  $\alpha = 0$ , hasta el potencial  $u_0(r)$ , para  $\alpha = 1$ . De esta forma la expresión que se obtiene para la energía Helmholtz del sistema de referencia es

$$A_0 = A_H - \frac{1}{2} N \rho \int \left\{ \exp[-\beta u_0(r)] - \exp[-\beta u_H(r)] \right\} y_H(r) dr \quad (1.14)$$

$$\text{con} \quad y_H(r) = \exp[\beta u_H(r)] g_H(r) \quad (1.15)$$

La relación (1.14) es en realidad una serie que se ha truncado en el primer término. Como el diámetro de esferas duras está todavía por definir lo escogemos de forma que anule el primer término de esta serie, con lo cual

$$\int \left\{ \exp[-\beta u_0(r)] - \exp[-\beta u_H(r)] \right\} y_H(r) dr = 0 \quad (1.16)$$

$$A_0 = A_H \quad (1.17)$$

Este diámetro dependerá entonces tanto de la temperatura como de la densidad. Análogamente, por desarrollo de  $y_0(r)$  en torno a  $y_H(r)$  puede obtenerse

$$g_0(r) = \exp[-\beta u_0(r)] y_H(r) \quad (1.18)$$

Finalmente , las propiedades termodinámicas pueden calcularse por un tratamiento similar al de Barker y Henderson en función de las del sistema de referencia y por tanto de las de un sistema de esferas duras cuyo diámetro cumple la condición de la ecuación (1.16). La expresión final para la energía libre de Helmholtz del sistema real de potencial  $u(r)$  viene dada por

$$A = A_H + z n N \rho \int_0^\infty \exp[-\beta u_s(r)] y_H(r) u_s(r) r^2 dr \quad (1.19)$$

La convergencia de esta ecuación es excelente<sup>21</sup>. De hecho , los resultados en primer orden de perturbación son equiparables a los de la teoría BH de segundo orden (ver tabla 1.1). La desventaja más importante de la teoría consiste en la apreciable complicación que experimenta el cálculo del diámetro de esferas duras , sobre todo debido al considerable aumento de tiempo de ordenador.

#### 1.4 COMPARACION DE LAS TEORIAS BH Y WCA. Criterios para una teoría aplicable a flúidos moleculares.

Las teorías anteriormente expuestas pueden ser utilizadas como punto de partida para el tratamiento de sistemas más complejos. Nos interesa entonces estudiar detenidamente las ventajas e inconvenientes de ambas para tener así elementos de juicio razonables antes de abordar el estudio de sistemas moleculares.

La primera diferencia entre ambas es la forma de descomponer el potencial. La separación dada por la teoría BH sig

nifica que la parte del potencial que varía rápidamente entre  $r=\sigma$  ( $u=0$ ) y  $r=2^{1/6} \sigma$  ( $u=-\epsilon$ ) se incluye en la perturbación. Este rango corresponde a separaciones interatómicas altamente probables - la función de distribución alcanza su máximo valor para  $r < r_{\min}$  - con lo que las fluctuaciones en la energía de perturbación dan origen a un término de segundo orden no despreciable<sup>22</sup>. Este problema se obvia en la teoría WCA puesto que dichas contribuciones se incluyen en parte no perturbada de forma que es esencialmente una teoría de primer orden.

Esta diferencia tiene como consecuencia el menor tamaño del diámetro de esferas duras de la teoría BH respecto a la WCA (en la figura 1.2 se comparan ambos resultados). A altas densidades esto puede ser un problema para utilizar la segunda teoría ya que a veces la densidad del sistema de esferas duras puede corresponder a la región sólida. Como hemos visto, la dependencia del diámetro  $d(WCA)$  con la densidad puede suponer un problema de cálculo casi similar al del segundo orden de perturbación de la teoría BH. Más aún en sistemas complejos donde el principal obstáculo es precisamente el cálculo de la función de distribución del sistema de referencia que aparece en el segundo tratamiento bajo el signo integral.

En cuanto a los resultados, puede apreciarse en la tabla 1.1 como la teoría WCA proporciona resultados comparables de la ecuación de estado a los de la Barker y Henderson de segundo



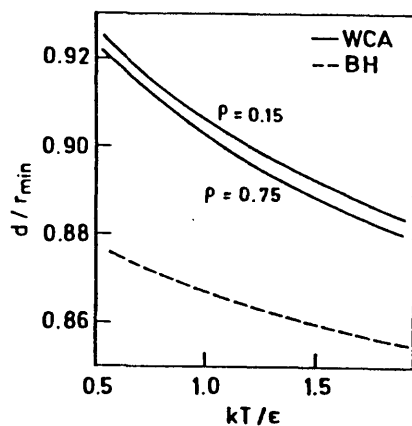


Fig. 1.2

orden ( BH2 ) mientras que el primer orden ( BH1 ) presenta pequeñas discrepancias con los valores dados por simulación<sup>23</sup> .

Las consideraciones válidas para sistemas simples son generalizables a sistemas moleculares pero con matizaciones importantes. En particular , estamos interesados en flúidos cuyo potencial par sea un potencial átomo-átomo. En este caso , el valor mínimo del potencial par intermolecular depende de la orientación ; por ejemplo , cuando el potencial átomo-átomo es el de Lennard-Jones el valor de  $r_{\min}$  es para algunas configuraciones particulares de hasta  $1,4 \sigma$  <sup>24</sup> . Como además la obtención de la función de distribución radial es mucho más complicada en flúidos poliatómicos que en sistemas simples parece claro que el coste adicional de tiempo de computación de la teoría WCA puede no verse compensado con un incremento notable en su exactitud.

Otro dato a tener en cuenta son las contribuciones anisotrópicas que pueden hacer que disminuya la importancia del segundo término de perturbación de la teoría BH. Esto se debe a que las contribuciones del sistema no perturbado y la perturbación de primer orden son muy parecidas a bajas densidades. La introducción de las repulsiones debidas a la no esfericidad de las moléculas repercute fundamentalmente en la contribución del sistema de referencia. Así , el aumento de la contribución del término de orden cero puede hacer disminuir la importancia del error cometido por la no-inclusión del término de segundo orden. En otras palabras , la corrección más importante a añadir a la teoría de Barker y Henderson de primer orden no es , en principio , otro término de perturbación sino el cálculo apropiado de las repulsiones teniendo en cuenta la anisotropía molecular.

## CAPITULO II

### TEORIA DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS QUE INTERACCIONAN MEDIANTE UN POTENCIAL ATOMO - ATOMO

#### 2.1 INTRODUCCION

El objetivo del presente capítulo es el desarrollo de una teoría de perturbaciones aplicable al estudio de las propiedades termodinámicas de flúidos poliatómicos. En la sección 1.1 expusimos los pasos necesarios para dar una descripción completa de este tipo de teorías. Este será pues el esquema que seguiremos en el presente capítulo.

En primer lugar definiremos el modelo molecular utilizado. Se trata del potencial ISM (Interaction Site Model) que hemos denominado también potencial átomo-átomo. Este modelo, propuesto por Steele<sup>29</sup>, ha sido utilizado con éxito en experimentos de simulación habiendo proporcionado excelentes resultados en el tratamiento de moléculas diatómicas homonucleares como  $N_2$ <sup>25,26</sup> y

halógenos<sup>27</sup> y de moléculas con interacciones más complejas como  $\text{ClH}$ ,  $\text{CH}_4$  ó  $\text{CS}_2$ <sup>28</sup>. La información suministrada indica que este potencial es capaz de tener en cuenta apropiadamente la anisotropía molecular y el efecto de interacciones multipolares tanto a nivel de estructura como de propiedades termodinámicas.

El desarrollo del método lo haremos de forma análoga al de la teoría de Barker y Henderson por las razones apuntadas en el capítulo anterior : sencillez de la teoría , rápida convergencia y relativa facilidad de cálculo.

Como consecuencia del desarrollo el sistema de referencia resultante es el modelo HISM (Hard Interaction Site Model) , sistema de esferas duras fundidas , del que se ha demostrado - que puede reproducir adecuadamente las propiedades estructurales de fluidos moleculares como  $\text{N}_2$  , cloroformo ó acetonitrilo<sup>17</sup> . Las propiedades de este sistema son conocidas. Así , existe una ecuación semiempírica para la ecuación de estado que está suficientemente contrastada con resultados de simulación mientras que las funciones de correlación pueden calcularse de forma aproximada mediante las ecuaciones RISM<sup>16</sup> .

## 2.2 MODELO MOLECULAR

Es evidente que dependiendo del sistema a estudiar debemos considerar modelos que tengan en cuenta las característi-

cas esenciales del sistema. Así , para el estudio de sistemas monoatómicos basta con un modelo potencial que tenga simetría esférica fuertemente repulsivo a cortas distancias y con un mínimo de energía potencial a distancias cercanas a la de equilibrio en estado sólido.

Cuando consideramos flúidos moleculares el efecto aditional más importante a considerar es la no-esfericidad de la nube de carga electrónica y por tanto la influencia de la orientación de las moléculas en la interacción resultante.

Hasta el momento se había utilizado ampliamente el potencial de Kihara para describir estas interacciones anisotrópicas. Sin embargo , la complejidad de las relaciones al tratar cuerpos convexos han hecho pensar en descomponer el potencial total en una suma de interacciones parciales entre varios centros de interacción de cada molécula. Este modelo propuesto por Steele<sup>29</sup> ha sido utilizado con éxito en el tratamiento de flúidos moleculares y es conocido con el nombre de potencial ISM ó átomo-átomo.

Cada molécula se supone compuesta por  $m$  centros ó "átomos" que pueden coincidir o no con los átomos reales de la molécula pero que pueden ser un conjunto de átomos o incluso un punto cualquiera. En la figura 2.1 representamos una de estas moléculas junto con las interacciones de una molécula diatómica. La localización del centro  $\alpha$  de la molécula  $i$  viene dada por el vector  $\vec{r}_i^\alpha$

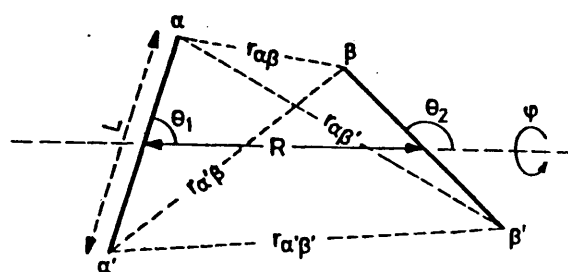
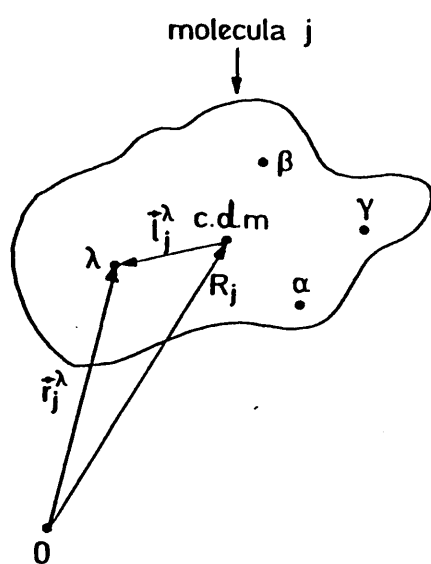


FIG. 2.1

que lo une con el origen de coordenadas 0. Si  $\vec{R}_i$  es el vector de posición del centro de masas molecular y  $\vec{l}_i^\alpha$  el vector que une el átomo  $\alpha$  con el c.d.m. , podemos escribir

$$\vec{r}_i^\alpha = \vec{R}_i + \vec{l}_i^\alpha \quad (2.1)$$

Asociado a cada par de centros de interacción  $\alpha$  ,  $\beta$  de distintas moléculas  $i$  ,  $j$  existe un potencial que dependerá de la distancia entre ambos  $r_{\alpha\beta}$  . Definimos entonces el potencial par intermolecular  $u_{12}(i,j)$  como la suma de todas las posibles interacciones entre centros de distintas moléculas

$$u_{12}(\vec{i}, \vec{j}) = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta=1}^m u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.2)$$

donde  $r_{\alpha\beta}$  vendrá dado por

$$r_{\alpha\beta} = \left| \vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta \right| \quad (2.3)$$

En la relación (2.2) los vectores  $\vec{i}$  ,  $\vec{j}$  representan el conjunto de coordenadas tanto angulares como de posición de las moléculas , notación que será empleada a lo largo de la presente memoria. Este potencial par depende por tanto de la orientación relativa de las moléculas.

En principio estas relaciones bastan para definir el potencial átomo-átomo. Sin embargo , lo que necesitamos conocer

es el potencial total de un sistema de  $N$  partículas,  $U_N$ . Es sabido que en flúidos simples las interacciones pares proporciona la mayor parte de la energía potencial<sup>30</sup>. Más aún, la suma de interacciones pares puede representar de forma efectiva el potencial total del sistema siempre que los parámetros del potencial par sean calculados apropiadamente. Así por ejemplo aunque el potencial de Lennard-Jones presenta marcadas diferencias con el potencial par en el caso del argón<sup>31</sup> los estudios de simulación han de mostrado sobradamente que representa adecuadamente el potencial total del sistema. De esta forma podemos definir  $U_N$  como la suma de las interacciones entre pares de moléculas

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j}^N u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2.4)$$

### 2.3 FUNCION DE PARTICION E INTEGRAL DE CONFIGURACION

Para el desarrollo de nuestra teoría trabajaremos en el colectivo canónico, es decir, tratamos un flúido clásico de  $N$  partículas en un volumen  $V$  a temperatura  $T$ . La función de partición del colectivo  $Z_N$  viene dada por<sup>3 2</sup>

$$Z_N = \frac{Q_N}{N! \cdot \Lambda^{3N}} \quad (2.5)$$

siendo  $Q_N$  la integral de configuración que, utilizando la notación anteriormente señalada, tiene la forma



$$Q_N = \int \cdots \int \exp(-U_N/kT) d\vec{r} \cdots d\vec{N} \quad (2.6)$$

El potencial total  $U_N$  es el definido en el apartado anterior. En esta expresión las coordenadas angulares están normalizadas de forma que

$$\int d\omega_i = 1 \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.7)$$

De esta manera, en ausencia de interacciones la integral de configuración es  $V^N$ . Por otra parte  $\Lambda$  es la función de partición referida a los grados de libertad rotacionales y traslacionales de la molécula

$$\begin{aligned} \Lambda^3 &= \frac{\Lambda_t^3 \cdot \Lambda_r}{\delta} \\ \Lambda_t &= h / (2\pi m k T)^{1/2} \\ \Lambda_r &= h^3 / (2\pi k T)^{3/2} \cdot (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.8)$$

siendo

$\delta = 1$	para moléculas esféricas
$= 4\pi$	" " lineales
$= 8\pi^2$	no lineales

Las magnitudes  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  son los momentos principales de inercia y  $h$  la constante de Planck.

En la expresión dada para la función de partición se ha supuesto que las contribuciones vibracionales se incluyen a través del potencial total  $U_N$  del sistema. Esto se debe a que por la gran complejidad que supondría un modelo que incluyera grados de libertad vibracionales dichas contribuciones no se separan en el hamiltoniano del sistema y quedan dentro de la integral de configuración. Este hecho debe reflejarse en la forma de obtención del potencial intermolecular que debe ser coherente con el tratamiento expuesto.

#### 2.4 FUNCIONES DE CORRELACION ATOMO - ATOMO

Consideremos un conjunto reducido de  $n$  moléculas en nuestro sistema de  $N$  partículas. Designemos como  $\{n\}$  el conjunto de coordenadas  $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n\}$  de las  $n$  moléculas. La probabilidad de que la molécula 1 sea observada en un entorno de volumen  $d\vec{r}_1$  alrededor de la posición definida por  $\vec{r}_1$ , la molécula 2 en  $d\vec{r}_2$  alrededor de  $\vec{r}_2$ , . . . , y la molécula  $n$  en  $d\vec{r}_n$  en torno al punto dado por el vector  $\vec{r}_n$ , es proporcional al factor de Boltzmann

$$P_N^n(\{n\}) = \frac{\int \dots \int \exp[-U_N/kT] d\{N-n\}}{Q_N} \quad (2.9)$$

La función  $P_N^n$  recibe el nombre de función de distribución específica de orden  $n$ . Es inmediata la relación

$$\int \dots \int P_N^n d\{n\} = 1 \quad (2.10)$$

Si llamamos  $\rho^n$  a la probabilidad de encontrar a cualquiera de las  $N$  moléculas en el elemento de volumen  $d\vec{1}$  situado en torno a la posición  $\vec{1}$ , otra cualquiera en  $d\vec{2}$  alrededor de  $\vec{2}$ , . . . , y otra en  $d\vec{n}$  alrededor de  $\vec{n}$ , tendremos

$$\rho_N^n(\{\vec{n}\}) = \left[ \frac{N!}{(N-n)!} \right] \rho_N^n(\{\vec{n}\}) \quad (2.11)$$

cumpléndose entonces

$$\int \cdots \int \rho_N^n(\{\vec{n}\}) d\{\vec{n}\} = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (2.12)$$

A  $\rho^n$  se le conoce con el nombre de función de distribución genérica de orden  $n$ . La función de distribución unimolecular cumplirá, en virtud de la relación anterior

$$\int \rho_N^1 d\vec{1} = N \quad (2.13)$$

Además,  $\rho^n(\vec{i})$  es, para un fluido homogéneo e isotropo, independiente de la posición y de la orientación por lo que

$$\int \rho_N^1 d\vec{i} = \rho_N^1 \int d\vec{i} = \rho_N^1 \cdot V \quad (2.14)$$

De las ecuaciones (2.13) y (2.14) se deduce

$$\rho_N^1 = \rho \quad (2.15)$$

siendo  $\rho = N/V$  la densidad numérica, esto es, el número de moléculas por unidad de volumen. La función de distribución genérica de un sistema de partículas independientes en un medio isótropo y homogéneo sería

$$\rho_N^m(\{\mathbf{r}\}) = \rho_N^1(\vec{r}_1) \cdot \rho_N^1(\vec{r}_2) \cdots \rho_N^1(\vec{r}_N) \quad (2.16)$$

de donde 
$$\rho_N^m(\{\mathbf{r}\}) = \rho^N \quad (2.17)$$

Relacionada con esta propiedad se definen unas nuevas funciones llamadas funciones de correlación de orden  $n$ ,  $g^n$ , por la expresión

$$g^m(\{\mathbf{r}\}) = \frac{\rho_N^m}{\rho^N} \quad (2.18)$$

Así pues, la desviación de la unidad de las funciones de correlación representa la desviación del sistema respecto al de partículas independientes. De ahí su nombre pues son una medida de las correlaciones existentes en el fluido. La más utilizada es la función de correlación par cuya expresión es, para  $k \neq i, j$

$$g^2(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{N!}{(N-2)!} \cdot \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\int \cdots \int \exp(-u_N/kT) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{Q_N} \quad (2.19)$$

Estas funciones de correlación así definidas son funciones de correlación moleculares. Ahora bien, nuestro modelo no tiene en consideración la posición de la molécula en general sino tan sólo las posiciones de los centros de interacción. Por eso es necesario obtener las funciones de correlación átomo-átomo. Para ello, es necesario fijar la posición de cada centro en la expresión anterior. Esto se hace utilizando la función  $\delta$  de Dirac definida por

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 0 & \text{si } x \neq 0 \\ \delta(x) &= 1 & \text{si } x = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

En estas condiciones podemos escribir

$$\begin{aligned} \rho^2 g^2(\vec{r}, \vec{r}') &= N(N-1)/Q_N \cdot \int \dots \int \exp(-U_N/kT) \times \\ &\times \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.21)$$

relación que nos daría la función de correlación del centro de masas de las moléculas  $i$ ,  $j$ . En la expresión hemos designado por  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  al valor que toman sucesivamente en la integración los vectores  $i$  y  $j$  respectivamente. En el caso de la función de correlación par entre los centros  $\lambda$  de la molécula  $i$  y  $\mu$  de la molécula  $j$ , obtendremos

$$\begin{aligned} \rho^2 g_{\lambda\mu}^2(\vec{r}, \vec{r}') &= N(N-1)/Q_N \cdot \int \dots \int \exp(-U_N/kT) \times \\ &\times \delta(\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j^\mu - \vec{r}') d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.22)$$

La función de correlación par que acabamos de definir representa entonces la probabilidad de encontrar dos centros  $\lambda$  ,  $\mu$  de distintas moléculas cualesquiera en las posiciones  $\vec{r}_i^\lambda$  y  $\vec{r}_j^\mu$  respectivamente. En la memoria se suprimirá el superíndice puesto que se utilizará exclusivamente esta función de correlación átomo-átomo.

## 2.5 DESARROLLO DE LA TEORIA

La energía libre de Helmholtz está relacionada con la función de partición del sistema mediante una relación muy simple. Además , son también sencillas las expresiones que permiten calcular otras propiedades termodinámicas supuesta conocida la energía libre. El desarrollo de esta magnitud en función de unos parámetros de perturbación así el procedimiento habitual que siguen la mayoría de las teorías de perturbaciones y es el que nosotros utilizaremos. Debe señalarse sin embargo otra vía posible que , aunque más costosa en tiempo de cálculo , puede proporcionar mayor información. Consiste en obtener por una teoría de perturbación la función de distribución real del sistema y a partir de ésta calcular la energía interna del sistema.

Los errores en las propiedades termodinámicas son importantes si se utiliza este procedimiento por ser éstas extraordinariamente sensibles al valor de la función de distribución en torno a la distancia de equilibrio. De esta forma , actualmente se tiende a hacer un desarrollo paralelo de la función de distribución

por un lado y de las propiedades termodinámicas por otro cuando interesa conocer ambas cosas.

Vamos a descomponer el desarrollo del formalismo -  
teórico en tres apartados : a) Definición del potencial generaliza-  
do y desarrollo en serie de Taylor de la energía Helmholtz , A ;  
b) Obtención de las derivadas de A respecto a los parámetros de -  
perturbación ; y c) Elección del diámetro de esferas duras fundi-  
das y expresión final de la energía libre del sistem real.

#### 2.5.1 Potencial generalizado . Desarrollo de la energía Helmholtz en serie de Taylor.

Consideremos una función potencial arbitraria  $u_{\lambda\mu}$   
(r) que represente el potencial de interacción entre centro dos -  
centros  $\lambda$  y  $\mu$  de moléculas diferentes. Definimos entonces una fun-  
ción potencial generalizada entre centros  $v_{\lambda\mu}(r)$

$$\begin{aligned} v_{\lambda\mu}(\sigma_{\lambda\mu}, \alpha_{\lambda\mu}, \gamma_{\lambda\mu}, d_{\lambda\mu}; r) &= u_{\lambda\mu}\left(d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}}\right) \quad \text{si} \quad d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} < \sigma_{\lambda\mu} \\ &= 0 \quad \text{si} \quad \sigma_{\lambda\mu} \leq d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} \leq d_{\lambda\mu} + \frac{\sigma_{\lambda\mu}-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} \\ &= \gamma_{\lambda\mu} \mu_{\lambda\mu}(r) \quad \text{si} \quad \sigma_{\lambda\mu} < r \end{aligned} \quad (2.23)$$

El potencial generalizado átomo-átomo  $v_{\lambda\mu}(r)$  asociado al potencial  
original  $u_{\lambda\mu}(r)$  depende , entre otras variables , de dos paráme-

tros llamados de perturbación ,  $\alpha_{\lambda\mu}$  y  $\gamma_{\lambda\mu}$  , cuyos valores pueden oscilar entre 0 y 1. La variable  $\sigma_{\lambda\mu}$  representa la distancia a la que el potencial real es cero mientras que  $d_{\lambda\mu}$  queda por el momento sin definir.

Puede darse una definición equivalente en la que se exprese la exponencial del potencial generalizado

$$\begin{aligned} \exp [-\beta v_{\lambda\mu}(r)] = & \\ & \left[ 1 - H \left( d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} - \sigma_{\lambda\mu} \right) \right] \exp \left[ -\beta u_{\lambda\mu} \left( d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{r} \right) \right] \\ & + H \left( d_{\lambda\mu} + \frac{r-d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} - \sigma_{\lambda\mu} \right) \\ & + H (r - \sigma_{\lambda\mu}) \left\{ \exp [-\beta \gamma_{\lambda\mu}(r)] - 1 \right\} \end{aligned} \quad (2.24)$$

siendo  $\beta = 1/kT$  ,  $k$  la constante de Boltzmann ,  $T$  la temperatura y  $H$  la función paso de Heaviside definida por

$$\begin{aligned} H(x) &= 0 & \text{si } x < 0 \\ H(x) &= 1 & \text{si } x > 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para que las definiciones anteriores estén unívocamente determinadas es necesario suponer además que  $\sigma_{\lambda\mu} > d_{\lambda\mu}$  y que  $u_{\lambda\mu}(r)$  tiende efectivamente a infinito cuando  $r$  se acerca a cero.

La variación del potencial generalizado con los pa-



rámetros tiene interesantes propiedades consistentes en proporcionar un paso continuo desde un potencial de cuerpos duros hasta el potencial original. Así

$$\begin{aligned}
 \text{a) Cuando } & \alpha_{\lambda\mu} = \gamma_{\lambda\mu} = 0 & (\lambda, \mu = 1, \dots, m) \\
 \text{se cumple } & v_{\lambda\mu}(r) = \infty & \text{si } r_{\lambda\mu} < d_{\lambda\mu} \\
 & v_{\lambda\mu}(r) = 0 & \text{si } r_{\lambda\mu} \geq d_{\lambda\mu}
 \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) Cuando } & \alpha_{\lambda\mu} = \gamma_{\lambda\mu} = 1 & (\lambda, \mu = 1, \dots, m) \\
 \text{se cumple } & v_{\lambda\mu}(r) = u_{\lambda\mu}(r) & \text{para todo } r
 \end{aligned} \quad (2.27)$$

La figura 2.2 representa los valores del potencial generalizado para tres conjuntos de parámetros de perturbación, a saber,  $\alpha_{\lambda\mu} = \gamma_{\lambda\mu} = 0$ ; 0,5; y 1. El parámetro  $\alpha_{\lambda\mu}$  modifica la pendiente del potencial en la zona repulsiva haciendo tomar valores del potencial generalizado desde infinito ( $\alpha_{\lambda\mu} = 0$ ) hasta el valor de  $-u_{\lambda\mu}(r)$  que puede ser también un potencial rígido. El parámetro  $\gamma_{\lambda\mu}$  modifica la profundidad del pozo de potencial desde cero hasta alcanzar su mínimo valor cuando el parámetro es la unidad.

El potencial par generalizado se define como la suma de los potenciales generalizados entre centros

$$\omega_{ij}(\vec{i}, \vec{j}) = \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m v_{\lambda\mu}(r) \quad (2.28)$$

con lo que el potencial total generalizado del sistema será

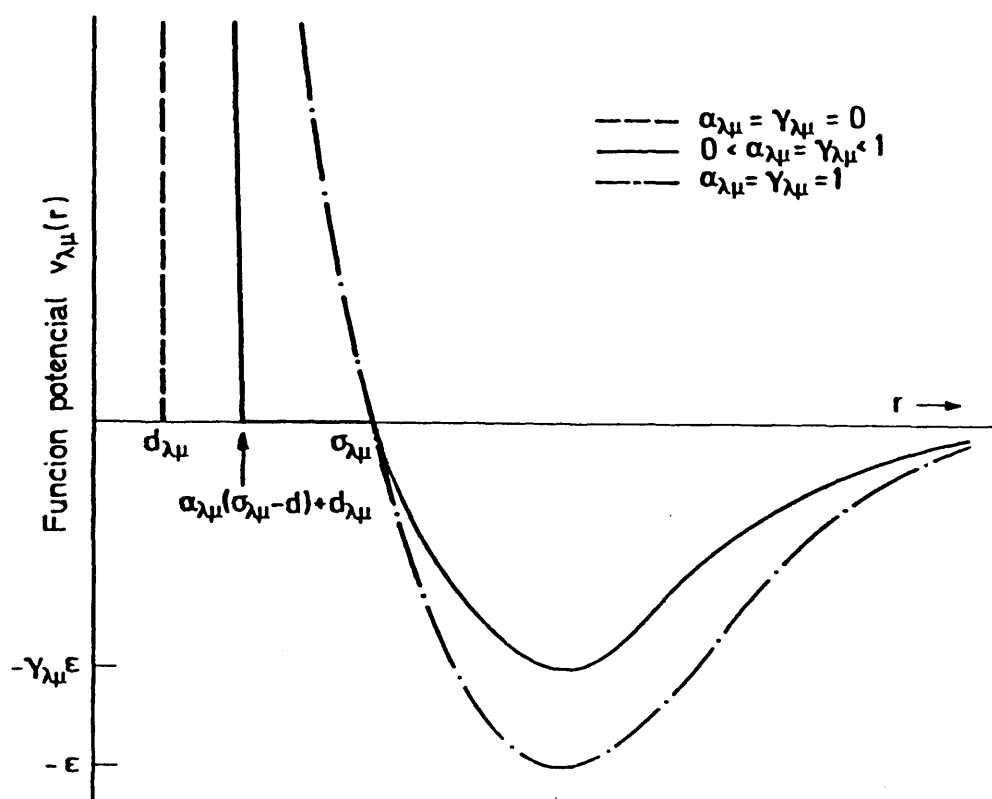


FIG. 2.2

$$u_n(\vec{i}, \dots, \vec{N}) = \sum_{i,j} \omega_{ij}(\vec{i}, \vec{j}) \quad (2.29)$$

Desarrollando la energía Helmholtz en serie de Taylor en torno al punto 2m-dimensional  $\alpha_{\lambda\mu} = \gamma_{\lambda\mu} = 0$  y particularizando la expresión para  $\alpha_{\lambda\mu} = \gamma_{\lambda\mu} = 1$  obtenemos la energía libre del sistema original en función de las propiedades del sistema de referencia. Teniendo en cuenta las propiedades del potencial generalizado el sistema de referencia está formado por moléculas compuestas por esferas duras que pueden solapar entre sí y cuyo diámetro es  $d_{vv}$  ( $v = 1, \dots, m$ ). Este es el modelo HISM que también es conocido en la literatura con el nombre "dumbell".

La expresión matemática del desarrollo es

$$A = A_0 + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \left( \frac{\partial A}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} \right)_0 + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \left( \frac{\partial A}{\partial \gamma_{\lambda\mu}} \right)_0 \quad (2.30)$$

+ términos de orden superior

El subíndice 0 significa la magnitud evaluada cuando todos los parámetros son cero. En particular,  $A_0$  es la energía libre de nuestro sistema de referencia.

Las dos derivadas respecto a los parámetros de perturbación se obtienen a partir de la integral de configuración siguiendo un proceso común a ambas durante una buena parte del desa

rollo. Por esto calcularemos la derivada respecto a uno cualquiera de los parámetros que designaremos como  $\xi_{\lambda\mu}$ .

### 2.5.2 Expresión general de la derivada de la integral de configuración respecto a un parámetro cualquiera

La función de partición del sistema se escribió en la sección 2.3. En las expresiones dadas es necesario substituir el potencial total real del sistema por el potencial total generalizado  $U_N$ . Las derivadas de la relación (2.30) son

$$\frac{\partial A}{\partial \xi_{\lambda\mu}} = -kT \left( \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi_{\lambda\mu}} \right) ; \quad \xi_{\lambda\mu} = \alpha_{\lambda\mu}, \gamma_{\lambda\mu} \quad (2.31)$$

$(\lambda, \mu = 1, \dots, m)$

Sustituyendo en la expresión de la integral de configuración (2.6) el valor del potencial generalizado (2.29) podemos obtener la derivada de  $Q_N$  respecto a  $\xi_{\lambda\mu}$  en función del potencial par generalizado átomo-átomo

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi_{\lambda\mu}} = - \frac{\beta}{Q_N} \int_{\Omega} \int_V \exp(-\beta U_N) \sum_{i>j}^N \sum_{\lambda'=1}^m \sum_{\mu'=1}^m \frac{\partial v_{\lambda'\mu'}(r)}{\partial \xi_{\lambda\mu}} d\vec{r} \dots d\vec{N} \quad (2.32)$$

El potencial  $v_{\lambda\mu}$  depende de la distancia entre los centros  $\lambda'$  de la molécula  $i$  y  $\mu'$  de la molécula  $j$ . La integral se extiende al conjunto de coordenadas tanto angulares ( $\Omega$ ) como de posición ( $V$ ). La derivada anterior es nula salvo en el caso en que los centros  $\lambda'$  y  $\mu'$  sean precisamente aquellos respecto a los que hacemos la derivada  $\lambda$  y  $\mu$ . Por tanto

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} = - \frac{\beta}{Q_N} \int_{\Omega} \int_V \exp(-\beta \mu_N) \sum_{i,j}^N \frac{\partial v_{\lambda\mu}}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (2.33)$$

Todas las  $1/2 N(N-1)$  integrales en que se puede desarrollar la sumatoria son iguales con lo que la expresión anterior se transforma en

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} = - \frac{\beta N(N-1)}{2 Q_N} \int_{\Omega} \int_V \exp(-\beta \mu_N) \left( \frac{\partial v_{\lambda\mu}}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} \right) d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (2.34)$$

Vamos a relacionar esta derivada con la función de correlación par átomo-átomo definida por (2.22). Para ello haremos uso de la función  $\delta$  de Dirac definida por la relación (2.20). Con esta función, la derivada que aparece en el integrando se puede escribir como una integral doble sobre dos vectores  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  que se anule en todos los casos excepto cuando la distancia entre centros sea precisamente  $r_{\lambda\mu} = |\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}_j^\mu|$ . Teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial v_{\lambda\mu}}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} = - \frac{1}{\beta} \exp(\beta v_{\lambda\mu}) \left[ \frac{\partial \exp(-\beta v_{\lambda\mu})}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} \right] \quad (2.35)$$

y substituyendo este resultado en la identidad

$$\frac{\partial v_{\lambda\mu}(r_{\lambda\mu})}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} = \iint \left[ \frac{\partial v_{\lambda\mu}(|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} \right] \delta(\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j^\mu - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.36)$$

con lo que, llamando  $r$  a la distancia entre centros la relación (2.36) se transforma en

$$\frac{\partial v_{\lambda\mu}}{\partial f_{\lambda\mu}} = -\frac{1}{\beta} \iint \exp(\beta v_{\lambda\mu}) \left\{ \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial f_{\lambda\mu}} \right\} \times \quad (2.37)$$

$$\times \delta(\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j^\mu - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (2.34) llegamos a

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial f_{\lambda\mu}} = \frac{N(N-1)}{2 Q_N} \iint_V \exp(-\beta \mu_N) \left\{ \iint \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] \times \quad (2.38)$$

$$\times \frac{\partial \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial f_{\lambda\mu}} \cdot \delta(\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}) \cdot \delta(\vec{r}_j^\mu - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \right\} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Trasponiendo términos la expresión se transforma en

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial f_{\lambda\mu}} = \frac{1}{2} \iint \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial f_{\lambda\mu}} \left[ \frac{N(N-1)}{Q_N} \times \quad (2.39)$$

$$\times \iint_V \exp(-\beta \mu_N) \delta(\vec{r}_i^\lambda - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j^\mu - \vec{r}') d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right] d\vec{r} d\vec{r}'$$

con lo que podemos sustituir el valor de la función de correlación átomo-átomo dado por (2.22) obteniendo

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial f_{\lambda\mu}} = \frac{1}{2} \rho^2 \iint \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial f_{\lambda\mu}} \times \quad (2.40)$$

$$\times g_{\lambda\mu}(r) d\vec{r} d\vec{r}'$$

Integramos a continuación sobre los ángulos polares haciendo uso de la relaciones

$$d\vec{r} = r^2 \sin \theta d\theta d\psi dr$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\psi = 4\pi \quad (2.41)$$

$$\int d\vec{r} = V$$

llegamos a la expresión final de la derivada

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} = 2\pi N \rho \int_0^\infty \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial \epsilon_{\lambda\mu}} g_{\lambda\mu}(r) r^2 dr \quad (2.42)$$

siendo  $\rho = N/V$  la densidad numérica .

### 2.5.3 Expresión final del desarrollo de perturbaciones

Una vez obtenido el resultado precedente , el cálculo de las derivadas respecto a los parámetros de perturbación sigue un camino diferente por serlo la derivada de la exponencial - del potencial átomo-átomo.

a) Cálculo de  $(\partial \ln Q_N / \partial \epsilon_{\lambda\mu})_0$ .

Para poder evaluar la derivada que aparece en el integrando de (2.42) es conveniente hacer el cambio de variable

$$z = d_{\lambda\mu} + \frac{r - d_{\lambda\mu}}{a_{\lambda\mu}} \quad (2.43)$$

que transforma la definición del potencial generalizado (2.24) en

$$\begin{aligned} \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)] = & \left\{ 1 - H(z - \sigma_{\lambda\mu}) \right\} \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)] + H(z - \sigma_{\lambda\mu}) \\ & + H(r - \sigma_{\lambda\mu}) \left\{ \exp[-\beta \gamma_{\lambda\mu} u_{\lambda\mu}(r)] - 1 \right\} \end{aligned} \quad (2.44)$$

La derivada de esta expresión respecto a  $\alpha_{\lambda\mu}$  requiere obtener la derivada de la función paso cuyo valor es precisamente la función  $\delta$  de Dirac

$$d H(x) / dx = \delta(x) \quad (2.45)$$

Evaluable entonces la derivada obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} = & -\delta(z - \sigma_{\lambda\mu}) \left( \frac{\partial z}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} \right) \left[ \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)] - 1 \right] - \\ & - \beta \left[ 1 - H(z - \sigma_{\lambda\mu}) \right] \left( \frac{\partial u_{\lambda\mu}(z)}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} \right) \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)] \end{aligned} \quad (2.46)$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial z}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} = - \frac{r - d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}^2} = - \frac{z - d_{\lambda\mu}}{\alpha_{\lambda\mu}} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} z &= d_{\lambda\mu} \left( 1 - \frac{1}{\alpha_{\lambda\mu}} \right) = a && \text{para } r=0 \\ z &= \infty && \text{para } r=\infty \end{aligned} \quad (2.48)$$

podemos sustituir estos valores en la ecuación (2.42) cuya expresión en función de la variable  $z$  será



$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} = & 2nN\rho \int_a^\infty \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] g_{\lambda\mu}(r) [d_{\lambda\mu} + \alpha_{\lambda\mu}(z - d_{\lambda\mu})]^2 \times \\
& \times \delta(z - \sigma_{\lambda\mu}) (z - d_{\lambda\mu}) \left[ \exp\{-\beta u_{\lambda\mu}(z)\} - 1 \right] dz \\
& + 2nN\rho \beta \int_a^\infty \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] g_{\lambda\mu}(r) [d_{\lambda\mu} + \alpha_{\lambda\mu}(z - d_{\lambda\mu})]^2 \times \\
& \times (z - d_{\lambda\mu}) \left[ \partial u_{\lambda\mu}(z) / \partial z \right] [1 - H(z - \sigma_{\lambda\mu})] \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)] dz
\end{aligned} \quad (2.49)$$

El integrando del primer sumando se anula excepto para  $z = \sigma_{\lambda\mu}$ . Además en esas condiciones se cumple  $u_{\lambda\mu}(z) = u_{\lambda\mu}(\sigma_{\lambda\mu}) = 0$  por lo que este sumando es nulo. En el segundo, el integrando vale cero para todos los valores de  $z$  inferiores a  $\sigma_{\lambda\mu}$  debido a la definición de la función paso. De esta forma, y utilizando el resultado (2.35), la expresión puede escribirse como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} = & -2nN\rho \int_a^{\sigma_{\lambda\mu}} \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] g_{\lambda\mu}(r) [d_{\lambda\mu} + \alpha_{\lambda\mu}(z - d_{\lambda\mu})]^2 \times \\
& \times (z - d_{\lambda\mu}) \left\{ \frac{\partial \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)]}{\partial z} \right\} dz \quad (2.50)
\end{aligned}$$

La evaluación de esta relación para  $\alpha_{\lambda\mu} = 0$  es sencilla pero necesita la suposición adicional de que el potencial es infinito para distancias inferiores a cero - ya que en este caso el límite inferior de la integral lo es - y finita su derivada con la distancia. El resultado depende de  $g_{\lambda\mu}^0$ , esto es la función de correlación par del sistema de referencia que por sencillez escribi

remos en los próximos capítulos sin el superíndice. Por tanto

$$\left. \frac{\partial \ln Q_N}{\partial d_{\lambda\mu}} \right|_0 = -2nN\rho g_{\lambda\mu}^0(d_{\lambda\mu}) d_{\lambda\mu}^2 \int_0^{\sigma_{\lambda\mu}} \frac{dz}{(z-d_{\lambda\mu})} \left\{ \frac{\partial \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(z)]}{\partial z} \right\} dz \quad (2.51)$$

Integrando por partes llegamos a la expresión final

$$\left. \frac{\partial \ln Q_N}{\partial d_{\lambda\mu}} \right|_0 = -2nN\rho g_{\lambda\mu}^0(d_{\lambda\mu}) d_{\lambda\mu}^2 \left\{ d_{\lambda\mu} - \int_0^{\sigma_{\lambda\mu}} [1 - \exp\{-\beta u_{\lambda\mu}(z)\}] dz \right\} \quad (2.52)$$

b) Cálculo de  $(\partial \ln Q_N / \partial \gamma_{\lambda\mu})_0$

El proceso para calcular esta derivada es análogo al de la anterior por lo que señalaremos tan sólo los pasos más importantes. Partimos de la ecuación (2.42), común a todos los parámetros. La derivada del potencial generalizado respecto a  $\gamma_{\lambda\mu}$  es

$$\frac{\partial \exp[-\beta u_{\lambda\mu}]}{\partial \gamma_{\lambda\mu}} = -\beta \mu_{\lambda\mu}(r) H(r - \sigma_{\lambda\mu}) \exp[-\beta u_{\lambda\mu}(r)] \quad (2.53)$$

Sustituyendo este valor obtenemos, de acuerdo con la definición de la función paso  $H(x)$

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \gamma_{\lambda\mu}} = -2nN\rho\beta \int_{\sigma_{\lambda\mu}}^{\infty} \mu_{\lambda\mu}(r) g_{\lambda\mu}(r) r^2 dr \quad (2.54)$$

Para  $\gamma_{\lambda\mu} = 0$  el resultado se modifica únicamente en el sentido de que ahora aparece como en el caso anterior la función de correlación del sistema de referencia HISM.

$$\left. \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \gamma_{\lambda\mu}} \right|_0 = -2nN\rho\beta \int_{\sigma_{\lambda\mu}}^{\infty} \mu_{\lambda\mu}(r) g_{\lambda\mu}^0(r) r^2 dr \quad (2.55)$$

Obtenidas las derivadas de la integral de configuración respecto a los parámetros podemos sustituir el resultado - en la expresión (2.30) con lo cual

$$A = A_0 - 2nN\rho\beta^{-1}g_{\lambda\mu}^0(d_{\lambda\mu})d_{\lambda\mu}^2\left[d_{\lambda\mu} - \int_0^{\sigma_{\lambda\mu}} \left\{1 - \exp[-\beta\mu_{\lambda\mu}(z)]\right\} dz\right] \\ + 2nN\rho \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \int_{\sigma_{\lambda\mu}}^{\infty} \mu_{\lambda\mu}(r) g_{\lambda\mu}^0(r) r^2 dr + \text{términos de orden superior} \quad (2.56)$$

Las variables  $d_{\lambda\mu}$  están todavía sin tener asignado un valor definido. Siguiendo el criterio de Barker y Henderson definiremos estos diámetros de forma que anulen la contribución de primer orden en  $\alpha_{\lambda\mu}$  con lo que la expresión final de nuestro desarrollo es, en primer orden de perturbación

$$A = A_0 + 2nN\rho \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \int_{\sigma_{\lambda\mu}}^{\infty} \mu_{\lambda\mu}(r) g_{\lambda\mu}^0(r) r^2 dr \quad (2.57)$$

siendo

$$d_{\lambda\mu} = \int_0^{\sigma_{\lambda\mu}} \left\{1 - \exp[-\beta\mu_{\lambda\mu}(z)]\right\} dz \quad (2.58)$$

De esta forma, los diámetros de las esferas duras fundidas quedan definidos satisfactoriamente. Es importante insistir en que la definición dada los hace dependientes de la temperatura mediante una sencilla relación. De hecho es en estas magnitudes donde se manifiesta el efecto de la temperatura pues, como puede observarse en las relaciones anteriores, la dependencia de la energía de Helmholtz con la temperatura no es explícita. Sin embargo,  $d_{\lambda\mu}$  no depende de la densidad con lo que se evitan grandes problemas de cálculo.

Por lo que respecta a la convergencia de la serie , caben esperar resultados análogos o algo más satisfactorios que los de la teoría precedente en sistemas simples. A bajas densidades y temperaturas altas la convergencia será relativamente pobre necesitándose un término adicional en el tratamiento. Debido a la elección hecha para los diámetros , el término adicional será el que depende de  $\gamma_{\lambda\mu}^2$  ya que el término en  $\alpha_{\lambda\mu} \cdot \gamma_{\lambda\mu}$  será muy pequeño.

Finalizaremos el capítulo señalando cómo la expresión obtenida reduce el estudio de los flúidos moleculares a una simple suma de contribuciones átomo-átomo. El sistema de referencia HISM de nuestra teoría es actualmente bastante conocido a nivel de propiedades termodinámicas ( ecuación de estado ) y algo menos las funciones de correlación para las que se dispone de las ecuaciones RISM de Chandler y Andersen .

### CAPITULO III

#### PROPIEDADES DEL SISTEMA HISM

##### 3.1 INTRODUCCION

El éxito de una teoría de perturbaciones está grandemente condicionado por la posibilidad de conocer con suficiente exactitud las propiedades del sistema de referencia. Más aún , a menudo es éste el paso que encierra las mayores dificultades tanto a nivel teórico como de resolución numérica.

Las propiedades del sistema HISM se han estudiado - en fechas relativamente recientes. Para las funciones de correlación , Chandler y Andersen<sup>16</sup> han propuesto la ecuación integral RISM , generalización de la de Percus-Yevick para flúidos monoatómicos. En sucesivos trabajos<sup>33</sup> propusieron una formulación variacional para el desarrollo de su teoría que permite transformar la ecuación integral en un sistema de ecuaciones no lineales y desarrollaron un programa general de cálculo en Fortran-IV <sup>34</sup> para resolverlo. Nosotros no hemos utilizado este programa por dos razo

nes. En primer lugar está el hecho de que cuando se conoció en la literatura nosotros estábamos desarrollando ya un programa específico para resolver el caso particular que nos interesaba (moléculas diatómicas homonucleares). Además, al ser el programa de Lowden más general, utiliza una gran cantidad de memoria y tiempo de ordenador por lo que hubiera sido conveniente particularizarlo a nuestro caso lo que hubiera significado un esfuerzo superior al de completar la puesta a punto de nuestro propio programa.

La otra propiedad que necesitamos conocer es la Energía Helmholtz. Sin embargo lo que habitualmente interesa es calcular la ecuación de estado del sistema por lo que es innecesaria la obtención de  $A_0$  ya que puede operarse en forma inversa, esto es, calcular la energía libre a partir de la presión. Esta, a su vez puede calcularse a partir de la función de correlación par a través del teorema del virial o de la compresibilidad. Sin embargo, ambas ecuaciones son muy sensibles a pequeños errores en la función de distribución por lo que sus resultados en el caso de dumbbells son muy pobres. Por esta razón se han propuesto otros procedimientos, de los cuales nos interesan fundamentalmente varias ecuaciones semiempíricas <sup>35-36</sup> basadas en la aplicación de las ideas proporcionadas por la teoría de la partícula "scaled" y en resultados de simulación<sup>37</sup>.

El objeto del presente capítulo consiste en estudiar y obtener resultados numéricos de las funciones de correla-

ción y de la ecuación de estado del sistema de referencia de nuestra teoría , esto es , el sistema HISM.

En la sección 3.2 se discutirá brevemente la obtención de las ecuaciones RISM , su desarrollo para un sistema de moléculas compuestas por dos centros equivalentes y el método numérico seguido para su resolución.

En la sección 3.3 se analizarán las diversas teorías , ecuaciones semiempíricas y datos pseudo-experimentales existentes para la ecuación de estado.

### 3.2 CALCULO DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION EN LA APROXIMACION RISM

La formulación original de la teoría de Chandler y Andersen estaba basada en utilizar para un sistema ISM las aproximaciones de Percus-Yevick aplicándolas a la correspondiente ecuación de Ornstein-Zernike (OZ). Para una formulación más sistemática es necesario hacer uso de las técnicas de diagramas o de análisis funcional que permiten simplificar notablemente el problema. Sin embargo , el interés en tratar aquí la obtención de las ecuaciones RISM no reside tanto en el camino para llegar a ellas - consultar las referencias (38) - como conocer las aproximaciones que encierra y su significado físico por lo que resumiremos -

brevemente los pasos necesarios para llegar al resultado final.

La resolución de la ecuación RISM es , previsiblemente de gran complejidad por lo que los propios autores propusieron en el trabajo original un método de cálculo basado en un principio variacional. De nuevo nos encontramos con el problema de utilización de técnicas que no pueden ser descritas con la brevedad que este trabajo requiere. Así pues , también nos limitaremos a señalar los puntos más importantes para sobre todo a su aplicación práctica.

### 3.2.1 Obtención de las ecuaciones RISM

Para un sistema molecular se puede definir la función de correlación directa  $c(1,2)$  mediante una ecuación OZ generalizada que se relaciona con la función de correlación total  $h(1,2)$  por la expresión

$$h(1,2) = c(1,2) + \rho \int c(1,3) h(3,2) d3 \quad (3.1)$$

siendo

$$h(1,2) = g(1,2) - 1 \quad (3.2)$$

El significado físico de esta ecuación consiste en considerar que la correlación entre dos moléculas es debida por una parte al efecto directo de correlación entre ellas -  $c(1,2)$ - y por otra al efecto de terceras moléculas por su relación con ambas con lo que - de forma indirecta aparece una correlación entre las moléculas 1 y 2



y cuyo valor será , para cada tercera molécula , el producto de  $c(1,3)$  por  $h(3,2)$ .

Podemos intentar calcular  $h(1,2)$  por un procedimiento iterativo suponiendo como solución inicial que no existen correlaciones indirectas

$$h^{(0)}(i,j) = c(i,j) \quad (3.3)$$

con lo cual la siguiente solución será el resultado de sustituir este valor para la función de correlación total entre 2 y 3

$$h^{(1)}(1,2) = c(1,2) + \rho \int c(1,3) c(3,2) d3 \quad (3.4)$$

La aproximación de segundo orden será

$$\begin{aligned} h^{(2)}(1,2) &= c(1,2) + \rho \int c(1,3) \left[ c(3,2) + \rho \int c(3,4) c(4,2) d4 \right] d3 \\ &= c(1,2) + \rho \int c(1,3) c(3,2) d3 + \\ &\quad + \rho^2 \iint c(1,3) c(3,4) c(4,2) d3 d4 \end{aligned} \quad (3.5)$$

El resultado final es la serie

$$\begin{aligned} h(1,2) &= c(1,2) + \rho \int c(1,3) c(3,2) d3 + \dots + \\ &\quad + \rho^n \int \dots \int c(1,3) c(3,4) \dots c(n-1,n) c(n,2) d3 \dots dn \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

En general , la dependencia angular de  $c(i,j)$  es tan complicada

que la sumatoria anterior no puede manejarse con técnicas analíticas. La suma sería posible cuando no existiera esa dependencia angular. Este hecho hace pensar en descomponer la función de correlación directa molecular en una suma de funciones de correlación directas átomo-átomo

$$c(1,2) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha\beta}(|r_1^{\alpha} - r_2^{\beta}|) + \Delta c(1,2) \quad (3.7)$$

Es evidente que el término  $\Delta c(1,2)$  está incluido en el desarrollo (3.6). Sin embargo, dada la utilidad de hacer  $\Delta c=0$  cabe suponer que su efecto sea lo suficientemente pequeño como para pensar que es la mejor elección posible pues permite obtener las funciones de correlación átomo-átomo. Definimos a continuación las transformadas de Fourier de las funciones de correlación atómicas como

$$\tilde{x}(k) = \int x(r) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

para  $\tilde{x}(k) \equiv \tilde{c}_{\alpha\beta}(k), \tilde{h}_{\alpha\beta}(k)$

La transformada inversa vendrá dada entonces

$$x(r) = (2\pi)^3 \int x(k) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d\vec{k} \quad (3.9)$$

Calculando la transformada de la ecuación (3.6) es posible sumar la serie con lo que se puede escribir la siguiente ecuación matricial, generalización para funciones de correlación atómicas de la ecuación de Ornstein-Zernike

$$\hat{h}(k) = \hat{w}(k) \hat{c}(k) [\mathbb{I} - \rho \hat{w}(k) \hat{c}(k)]^{-1} \hat{w}(k) \quad (3.10)$$

siendo  $\rho$  la densidad en moléculas por unidad de volumen ( $N/V$ ),  $\hat{I}$  la matriz unidad y  $\hat{x}(k)$  la matriz cuyos elementos son las transformadas de Fourier de las funciones de correlación átomo-átomo  $\tilde{x}_{\alpha\gamma}(k)$  donde  $x=h,c$ . Finalmente,  $\hat{\omega}$  es la matriz de estructura interna cuyos elementos son

$$\omega_{\alpha\gamma}(k) = \Omega^{-1} \int \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_i^{\gamma})] d\vec{\Omega} \quad (3.11)$$

Aquí,  $\vec{\Omega}$  representa el conjunto de los ángulos de Euler y  $\vec{r}_i^{\mu}$  es el vector que une el centro de masas de la molécula  $i$  con el centro de interacción  $\mu$  de la misma molécula.

Una vez conocida la ecuación OZ generalizada es necesario utilizar unas relaciones de cierre para que el problema sea resoluble. La aproximación de Percus-Yevick para sistemas simples puede suministrar un criterio válido para moléculas poliatómicas. En otras palabras, la función de correlación directa molecular  $c(1,2)$  debe ser cero cuando las moléculas no solapan mientras que la función de correlación total molecular  $h(1,2)$  debe valer -1 cuando haya solapamiento. Esta segunda condición es exacta ya que implica que  $g(1,2) = 0$ , esto es, que no pueden producirse solapamientos lo que está de acuerdo con el hecho de que se trata de un sistema de cuerpos duros. La primera condición es tan sólo una aproximación a pesar de la cual la teoría de Percus-Yevick es bastante precisa.

Dada la relación (3.7) entre funciones de correla-

ción atómicas y moleculares , se sugiere inmediatamente que

$$c_{\alpha\gamma}(r) = 0 \quad \text{si } r > d_{\alpha\gamma} \quad (3.12)$$

es una buena aproximación ya que en caso contrario  $c(1,2)$  sería distinta de cero cuando las moléculas solapan. Este razonamiento - excluye el hecho real de que la presencia de otros centros en la molécula puede producir solapamientos aún cuando los centros  $\alpha$  y  $\gamma$  no estén en contacto. Este es precisamente el significado físico de la aproximación  $\Delta c(1,2) = 0$  por lo que la condición (3.12) supone una aproximación todavía más drástica para nuestro sistema que su equivalente en fluidos simples. El razonamiento expuesto - sugiere además que los errores en las funciones de correlación así obtenidas serán más importantes en las proximidades de la zona de contacto y que aumentarán con la anisotropía molecular.

La condición requerida en la región  $r \leq d_{\alpha\gamma}$  es una simple extensión de la de Percus-Yevick

$$h_{\alpha\gamma}(r) = -1 \quad \text{si } r \leq d_{\alpha\gamma} \quad (3.13)$$

con lo que se garantiza la impenetrabilidad de los centros de interacción de acuerdo con la definición del sistema HISM.

La expresión (3.10) junto con las relaciones de cierre (3.12) y (3.13) forman en conjunto las llamadas " ecuaciones RISM " . La dificultad de resolución de esta ecuación integral llevó a sus autores a proponer una formulación alternativa que , basada

da en método variacional , permitiera obtener más fácilmente la solución del problema. En particular , la funcional

$$I_{RISM} = \rho^2 \sum_{\alpha, \gamma} \tilde{c}_{\alpha\gamma}(0) - (2\pi)^{-3} \left\{ \text{Tr} [\rho \hat{w}(k) \hat{c}(k)] + \ln \det [\hat{I} - \rho \hat{w}(k) \hat{c}(k)] \right\} dk \quad (3.14)$$

satisface la relación de derivada funcional<sup>7-8</sup>

$$\left[ \frac{\partial I_{RISM}}{\partial c_{\alpha\gamma}(r)} \right] = \rho^2 g_{\alpha\gamma}(r) \quad (3.15)$$

donde  $\text{Tr}(\hat{A})$  y  $\det(\hat{A})$  representan respectivamente la traza y el determinante de una matriz  $\hat{A}$ . De esta forma , puede escribirse la condición (3.13) en forma alternativa

$$\left[ \frac{\partial I_{RISM}}{\partial c_{\alpha\gamma}(r)} \right] = 0 \quad \text{si} \quad r \leq d_{\alpha\gamma} \quad (3.16)$$

El conjunto de ecuaciones RISM lo componen , en esta formulación , la relación OZ (3.10) junto con las relaciones de cierre (3.12) y (3.16) con  $I_{RISM}$  dado por la expresión (3.14).

### 3.2.2 Desarrollo del método variacional para un sistema RISM diatómico homonuclear.

Antes de entrar en el formalismo del método es necesario aclarar las razones del camino que seguiremos , aparentemente tan enrevesado. La ecuación OZ relaciona las transformadas

$\tilde{h}_{\alpha\gamma}(k)$  con  $\tilde{c}_{\alpha\gamma}(k)$  por ser la única forma sencilla de sumar la serie (3.6). Es evidente que si obtuviéramos  $\tilde{c}_{\alpha\gamma}(k)$  a partir de  $c_{\alpha\gamma}(r)$

$$\tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) = \int c_{\alpha\gamma}(r) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.17)$$

podríamos sustituir este resultado en la ecuación 02 con lo que se puede conocer  $\tilde{h}_{\alpha\gamma}(k)$  que por transformada inversa daría

$$h_{\alpha\gamma}(r) = (2\pi)^3 \int \tilde{h}_{\alpha\gamma}(k) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d\vec{k} \quad (3.18)$$

que por su sencilla relación permite calcular  $g_{\alpha\gamma}(r)$

$$g_{\alpha\gamma}(r) = h_{\alpha\gamma}(r) + 1 \quad (3.19)$$

Sin embargo, sólo conocemos explícitamente  $c_{\alpha\gamma}(r)$  en la región  $r > d$  en que vale cero. Para  $r < d$  tenemos únicamente  $h_{\alpha\gamma}(r)$ . Es necesario entonces disponer algún procedimiento por el que se pueda calcular de forma sencilla  $c_{\alpha\gamma}(r)$  en esta región a partir del valor de  $h_{\alpha\gamma}(r)$ . Esto es lo que hace el principio variacional. Para facilitar el uso de  $I_{RISM}$ , Lowden y Chandler propusieron representar  $c_{\alpha\gamma}(r)$  en forma polinómica

$$c_{\alpha\gamma}(r) = \sum_{j=1}^n a_j \left( \frac{r}{d_{\alpha\gamma}} - 1 \right)^{j-1} \quad \text{si } r \leq d_{\alpha\gamma} \quad (3.20)$$

con lo que la derivada funcional (3.16) se transforma en un conjunto de  $n$  ecuaciones en derivadas parciales ordinarias

$$\frac{\partial I_{RISM}}{\partial a_j} = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, n \quad (3.21)$$

Para  $n$ , los autores encontraron un valor óptimo de  $n = 4$ . Además, introdujeron una expresión equivalente de la funcional  $I_{\text{RISM}}$  que mejora las posibilidades de convergencia en la integración numérica. Su expresión es

$$I_{\text{RISM}} = \rho \sum_{\alpha, \beta} \int [c_{\alpha\beta}(r) + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta}^2(r)] d\vec{r} - [(2n)^3 \rho]^{-1} \times \quad (3.22)$$

$$\times \int \left\{ T_r [\rho \hat{w}(k) \hat{c}(k) + \frac{1}{2} \rho^2 \hat{c}^2(k)] + \ln \det [\hat{I} - \rho \hat{w}(k) \hat{c}(k)] \right\} dk$$

La molécula HISM que, en particular, trataremos en este capítulo es una molécula tipo  $X_2$ , esto es, formada por dos esferas idénticas de diámetro  $d$  (suprimimos los subíndices que indicaban los átomos que interaccionan por no ser necesarios) y cuyos centros están separados por una distancia  $l$ . Las cuatro posibles interacciones entre centros de distintas moléculas son - todas ellas de idéntica naturaleza y sólo existirá un tipo de interacción: la de centros de tipo  $X$  con otros centros también de tipo  $X$ . Por esta razón sólo habrá una función de correlación par diferente, que llamaremos  $g_{XX}$ , directa,  $c_{XX}$ , y total,  $h_{XX}$ . Todos los elementos de las matrices  $\hat{c}$  y  $\hat{h}$  serán iguales

$$\hat{c} = \begin{pmatrix} \tilde{c}_{XX} & \tilde{c}_{XX} \\ \tilde{c}_{XX} & \tilde{c}_{XX} \end{pmatrix} ; \quad \hat{h} = \begin{pmatrix} \tilde{h}_{XX} & \tilde{h}_{XX} \\ \tilde{h}_{XX} & \tilde{h}_{XX} \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

No sucede lo mismo con la matriz de estructura interna. De acuerdo con la definición (3.11) es evidente que los elementos de la diagonal principal son la unidad. Calculemos entonces el valor de los

otros dos elementos de la matriz que son iguales entre sí . Para ello situemos el vector  $\vec{k}$  en la dirección del eje de coordenadas OZ con lo que el vector definido por  $\vec{r}_1^1 - \vec{r}_1^2$  (hemos numerado como 1 y 2 los dos centros de una molécula) queda formando un ángulo  $\theta$  con el eje. El producto escalar  $\vec{k} \cdot (\vec{r}_1^1 - \vec{r}_1^2) = k \cdot |\vec{r}_1^1 - \vec{r}_1^2| \cos \theta$  y la relación (3.11) puede escribirse como

$$\omega_{12} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \exp \{ i \vec{k} \cdot (\vec{r}_1^1 - \vec{r}_1^2) \cos \theta \} \sin \theta d\theta \quad (3.24)$$

Si la molécula es rígida , como en nuestro caso ,  $|\vec{r}_1^1 - \vec{r}_1^2|$  es una constante que hemos llamado  $l$  y puede hacerse el siguiente cambio de variable

$$\xi(\theta) = k l \cos \theta \quad (3.25)$$

Los valores para los límites de integración son

$$\begin{aligned} \xi(0) &= k l \\ \xi(\pi) &= -k l = -\xi(0) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Sustituyendo este resultado tras integrar sobre  $\psi$  y  $\phi$  obtenemos

$$\omega_{12} = \frac{1}{2 \xi(0)} \left[ \int_{-\xi(0)}^{\xi(0)} \cos \xi d\xi + i \int_{-\xi(0)}^{\xi(0)} \sin \xi d\xi \right] \quad (3.27)$$

y la parte imaginaria se anula por lo que el resultado final es

$$\omega_{12} = \frac{\sin k l}{k l} = \omega \quad (3.28)$$



Llamando  $\omega$  a este único elemento de la matriz de estructura interna diferente de la unidad,  $\hat{\omega}$  es

$$\hat{\omega} = \begin{pmatrix} 1 & \omega \\ \omega & 1 \end{pmatrix}$$

Conocidas las matrices que intervienen en la ecuación OZ vamos a desarrollarla para nuestro modelo molecular. Para ello, basta con operar matricialmente según las indicaciones de la expresión (3.10). Para simplificar la escritura iremos introduciendo nuevas matrices, resultados parciales del desarrollo. Así

$$\hat{\Omega} = \hat{\omega} \hat{c} = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22} \end{pmatrix}; \quad \Omega_{11} = \tilde{c}_{xx}(1+\omega)$$

Sabiendo que la matriz inversa de una dada es la transpuesta de la matriz adjunta de la primera dividida por su determinante podemos escribir

$$\Delta = \det [\hat{I} - \rho \hat{\Omega}] = 1 - 2\rho\Omega_{11} \quad (3.29)$$

y por tanto

$$\hat{P} = [\hat{I} - \rho \hat{\Omega}] = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix}$$

$$P_{11} = \frac{1 - \rho\Omega_{11}}{1 - 2\rho\Omega_{11}}; \quad P_{12} = \frac{\rho\Omega_{12}}{1 - 2\rho\Omega_{11}}$$

Sustituyendo estos resultados en el valor de  $\hat{h}$  dado por la ecua-

ción (3.10) obtenemos la expresión particularizada de la ecuación 02. Como es natural todos los elementos de la matriz son iguales

$$\hat{h} = \hat{\Omega} \hat{P} \hat{\omega} = \begin{pmatrix} \tilde{h}_{xx} & \tilde{h}_{xx} \\ \tilde{h}_{xx} & \tilde{h}_{xx} \end{pmatrix}; \quad \tilde{h}_{xx} = \Omega_{11}(\Gamma_{11} + \Gamma_{12})(1+\omega)$$

Asignando a las matrices auxiliares sus valores obtenemos que la relación entre las transformadas de Fourier de las funciones de correlación directa y total puede expresarse como

$$\tilde{h}_{xx}(k) = \frac{\tilde{c}_{xx}(k) [1 + \omega(k)]^2}{1 - 2\rho \tilde{c}_{xx}(k) [1 + \omega(k)]} \quad (3.30)$$

que es la forma que toma la ecuación de Ornstein y Zernike de un sistema formado por dos esferas fundidas de igual diámetro.

De forma análoga puede particularizarse la funcional  $I_{RISM}$  cuyo resultado final es

$$I_{RISM} = 2\rho \int [2c_{xx}(r) + c_{xx}^2(r)] d\vec{r} - [(2n)^3 \rho]^{-1} \times \\ \times \int \left\{ \rho [\tilde{c}_{xx}(k)(1+\omega) + \rho^2 \tilde{c}_{xx}^2(k)] + \ln \Delta \right\} d\vec{k} \quad (3.31)$$

Integrando sobre los ángulos polares

$$I_{RISM} = 8\pi\rho \int [2c_{xx}(r) + c_{xx}^2(r)] r^2 dr - (2n^3\rho)^{-1} \times \\ \times \int \left\{ [2\rho \tilde{c}_{xx}(k)(1+\omega) + \rho^2 \tilde{c}_{xx}^2(k)] + \ln \Delta \right\} k^2 dk \quad (3.32)$$

El cálculo de la transformada de Fourier de la función de correlación directa dada por (3.17) se lleva a cabo por integración de la expresión polinómica (3.20). Para ello, haciendo coincidir la dirección del vector de ondas con el eje Z formando el vector  $\vec{r}$  un ángulo  $\theta$  con el anterior. Podemos escribir entonces en coordenadas polares

$$\tilde{c}_{xx}(k) = \sum_{j=1}^N a_j \int_0^d \int_0^n \int_0^{2\pi} \left(\frac{r}{d} - 1\right)^{j-1} \exp(-ikr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\theta dr d\phi \quad (3.33)$$

El límite superior de la primera integral viene determinado por el hecho de que  $c_{xx}(r) = 0$  para distancias mayores que  $d$ . Haciendo el cambio  $r/d = x$ , e integrando sobre  $\phi$

$$\tilde{c}_{xx}(k) = 2\pi d^3 \sum_{j=1}^N a_j \int_0^1 \int_0^n (x-1)^{j-1} \exp(-ikxd \cos \theta) x^2 \sin \theta d\theta dx \quad (3.34)$$

con lo que el resultado tras integrar sobre  $\theta$  es

$$\tilde{c}_{xx}(k) = 4\pi d^3 k^{-1} \sum_{j=1}^N a_j L_j \quad (3.35)$$

con

$$L_j = \int_0^1 (x-1)^{j-1} x \cdot \sin(kxd) dx \quad (3.36)$$

Hemos visto al comienzo de este apartado cómo la resolución de las ecuaciones RISM por el principio variacional consiste en obtener la solución del sistema de ecuaciones resultante de igualar a cero las derivadas de la funcional  $I_{\text{RISM}}$  respecto a los coeficientes del polinomio que expresa la función de correlación directa. Calculemos estas derivadas

$$\frac{\partial I_{RISM}}{\partial a_j} = 16 \pi \rho \int_0^d [1 + c_{xx}(r)] \cdot \left[ \frac{\partial \tilde{c}_{xx}(r)}{\partial a_j} \right] r^2 dr - (2n^2 \rho)^{-1} \cdot \int \left\{ \left[ \frac{\partial \tilde{c}_{xx}(k)}{\partial a_j} \right] [2\rho(1+\omega) + 4\rho^2 \tilde{c}_{xx}(k)] + \frac{\partial \ln \Delta}{\partial a_j} \right\} k^2 dk$$
(3.37)

Llamando  $T_j$  a la integral del primer sumando tenemos

$$\begin{aligned} T_j &= \int_0^d \left[ 1 + \sum_{i=1}^m a_i \left( \frac{r}{d} - 1 \right)^{i-1} \right] \left( \frac{r}{d} - 1 \right)^{j-1} r^2 dr \\ &= \int_0^d \left( \frac{r}{d} - 1 \right)^{j-1} r^2 dr + \sum_{i=1}^m a_i \int_0^d \left( \frac{r}{d} - 1 \right)^{i+j-2} r^2 dr \end{aligned}$$
(3.38)

Ahora bien<sup>39</sup>

$$\int_0^1 (x-1)^m x^2 dx = \frac{2 (-1)^{m+2}}{(m+1)(m+2)(m+3)}$$
(3.39)

con lo que haciendo el mismo cambio de variable que anteriormente, esto es,  $r/d = x$  la integración conduce a

$$T_j = 2 d^3 \left( c_j + \sum_{i=1}^m a_i B_{ij} \right)$$
(3.40)

siendo

$$B_{ij} = \left[ \frac{(-1)^{i+j}}{(i+j-1)(i+j)(i+j+1)} \right]$$
(3.41)

y

$$C_j = \left[ \frac{(-1)^{j+1}}{j(j+1)(j+2)} \right]$$
(3.42)

Llamemos  $\chi_j$  a la integral del segundo sumando de (3.37). Derivando el resultado obtenido para  $\tilde{c}_{xx}(k)$  respecto a los coeficientes  $a_j$

$$\chi_j(k) = 8 n d^2 \rho \int \left[ (1+\omega) \left( \frac{\Delta-1}{\Delta} \right) + 2\rho \tilde{c}_{xx}(k) \right] l_j k dk$$
(3.43)

y reagrupando términos tras sustituir el valor de  $\Delta$

$$J_j = 4\pi n d^2 \rho^2 \int [1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-1}] \tilde{c}_{xx}(k) L_j k dk$$

Los resultados conducen así al valor particularizado de la derivada de la funcional respecto a los coeficientes

$$\frac{\partial J_{RISM}}{\partial a_j} = 32\pi \rho d^3 [C_j + \sum_{i=1}^n a_i B_{ij}] - 8\pi^2 \rho d^2 \int \tilde{c}_{xx}(k) L_j \cdot [1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-1}] k dk \quad (3.44)$$

con lo que las ecuaciones RISM se transforman en el siguiente sistema de  $n$  ecuaciones no lineales

$$F_j = 4\pi^2 d [C_j + \sum_{i=1}^n a_i B_{ij}] - \int_0^\infty \tilde{c}_{xx}(k) L_j [1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-1}] k dk = 0; (j=1, \dots, n) \quad (3.45)$$

Las expresiones para  $C_j$ ,  $B_{ij}$ ,  $\tilde{c}_{xx}(k)$ ,  $L_j$ ,  $\Delta$  y  $\omega$  están dadas respectivamente por (3.42), (3.41), (3.35), (3.36), (3.29) y (3.28).

### 3.2.3 Resultados numéricos

Para la resolución numérica del sistema de ecuaciones que permite obtener los coeficientes de la función de correlación directa se ha utilizado el método de Newton-Raphson. En esencia, consiste en desarrollar cada función  $F_j$  en serie de Taylor en torno a un conjunto de soluciones iniciales  $a_0 = \{a_1^0, a_2^0, \dots, a_n^0\}$  y retener sólo el primer término. Las funciones resultantes se igualan a cero con lo que las ecuaciones (3.45) se transforman en

$$F_j(a_j) \simeq F_j(a_j^0) + \sum_i \left( \frac{\partial F_i}{\partial a_i} \right) (a_i - a_i^0) \simeq 0 \quad (3.46)$$

Si llamamos  $\lambda_j = a_j - a_j^0$  (3.47)

y  $A_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial a_j}$  (3.48)

la obtención de unas soluciones más aproximadas se reduce a la resolución de la ecuación matricial

$$\hat{A} \times \hat{\Lambda} = \hat{F} \quad (3.49)$$

donde  $\hat{\Lambda}$  está formada por los  $\lambda_j$  y la matriz  $\hat{A}$  tiene por elementos los  $A_{ij}$ . Por tanto

$$\hat{\Lambda} = [\hat{A}]^{-1} \times \hat{F} \quad (3.50)$$

con lo que

$$a_j^1 = a_j^0 + \lambda_j \quad ; \quad j = 1, \dots, n \quad (3.51)$$

El proceso se repite de forma iterativa hasta conducir a valores tan próximos como se desee de la solución exacta. Necesitamos entonces conocerla expresión que toman los  $A_{ij}$ . Derivando respecto a los coeficientes obtenemos

$$A_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial a_j} = 4\pi^2 d B_{ij} - \int_0^\infty L_i \left[ \frac{\partial \epsilon_{xx}(k)}{\partial a_j} \right] k dk + \int_0^\infty L_i \left\{ \frac{\partial}{\partial a_j} \left[ (1+\omega)^2 \Delta^{-1} \epsilon_{xx}(k) \right] \right\} k dk \quad (3.52)$$

que se transforma fácilmente en

$$A_{ij} = 4\pi^2 d^2 \left\{ B_{ij} - \frac{d}{n} \int_0^\infty L_i L_j \left[ 1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-2} \right] dk \right\} \quad (3.53)$$

Como puede observarse  $A_{ij} = A_{ji}$  (3.54)

lo cual reduce notablemente el número de elementos de la matriz que necesitamos calcular. El valor de las integrales  $L_j$  definidas en el apartado anterior puede realizarse de forma analítica (ver apéndice A).

Hemos indicado ya que bastan 4 coeficientes  $a_j$  para describir el comportamiento de  $c_{xx}(r)$ . Como soluciones iniciales se han utilizado los valores

$$\begin{aligned} a_1^0 &= -1 \\ a_2^0 &= a_3^0 = a_4^0 = 0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

El método converge bastante bien pues bastan 6 ó 7 iteraciones para obtener la solución final aún en los casos extremos. El procedimiento se optimiza además si se utilizan las soluciones a una densidad dada como soluciones iniciales para otra densidad algo superior. Esto es lo que sucede cuando se calculan las propiedades termodinámicas a lo largo de una isoterma pues como el diámetro de nuestra teoría depende de la temperatura, fijada ésta, la única dependencia de la función de correlación, y por tanto de los coeficientes, es con la densidad.

El criterio utilizado para cortar el método iterativo consiste en suponer que los coeficientes están obtenidos con suficiente precisión si la desviación entre los resultados de dos

iteraciones sucesivas es inferior al 0,5 % del valor de cada coeficiente. Dada la rápida convergencia del método en las proximidades de la solución exacta y la diferente velocidad de convergencia de cada  $a_j$  esta condición supone de hecho un error inferior a una milésima en  $a_1$  que es el coeficiente que más influye en  $c_{xx}(r)$ .

Por otra parte las integrales que aparecen en  $F_j$  y  $A_{ij}$  se resuelven numéricamente lo que plantea el problema de optimizar el intervalo de integración  $\Delta k$  así como el rango máximo de integración -  $k_{\max}$  - ya que están extendidas hasta  $k = \infty$ , valor para el que el integrando tiende asintóticamente a cero. En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan los valores obtenidos para los coeficientes en diferentes condiciones de  $\Delta k$  y  $k_{\max}$ . Aún a falta de conocer exactamente cómo pueden repercutir los errores de los coeficientes en las funciones de correlación y en las propiedades termodinámicas del sistema, puede afirmarse sin embargo que un valor de  $k_{\max}=30$  y  $\Delta k=1/16 \text{ \AA}^{-1}$  son ya suficientes.

Calculados los coeficientes podemos conocer la función de correlación directa átomo-átomo sin más que sustituir en su expresión (3.20). Sin embargo,  $c_{xx}(r)$  presenta discontinuidades en las primeras derivadas en los puntos  $r=1$  y  $r=d-1$  mientras la expresión polinómica propuesta no las tiene en cuenta. Las diferencias entre ambos resultados no parecen afectar a las funciones de correlación total - ver notas 18 y 20 del segundo artículo de la referencia 33 - por lo que seguiremos utilizando la expre-



TABLA 3.1

VARIACION DE LOS COEFICIENTES CON DIFERENTES  
RANGOS DE INTEGRACION \*

$k_{\max}/A^{-1}$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
10.0	-2.647	1.873	-12.259	-1.034
15.0	-2.661	1.788	-12.540	-1.223
20.0	-2.659	1.804	-12.489	-1.186
30.0	-2.657	1.818	-12.442	-1.151
50.0	-2.657	1.817	-12.445	-1.154
70.0	-2.657	1.817	-12.444	-1.153
100.0	-2.657	1.818	-12.442	-1.151

\* Para  $\Delta k = 0,1 A^{-1}$  ,  $\rho d^3 = 0,7$  y  $1/d = 0,3$

TABLA 3.2

VARIACION DE LOS COEFICIENTES EN FUNCION DEL  
INTERVALO DE INTEGRACION \*\*

$\Delta k/A^{-1}$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
1/2	-2.924	2.716	-14.080	-2.508
1/4	-2.684	1.650	-10.588	+0.658
1/8	-2.654	1.774	-12.482	-1.187
1/10	-2.657	1.818	-12.442	-1.151
1/12	-2.658	1.828	-12.402	-1.115
1/16	-2.658	1.825	-12.398	-1.110
1/32	-2.658	1.826	-12.394	-1.107

\*\* Mismas condiciones que tabla anterior, con  $k_{\max}=30$

si3n mencionada. En la figura 3.1 se comparan los resultados de - nuestro programa para  $c_{xx}(r)$  con los obtenidos por Lowden y Chandler<sup>33</sup> teniendo en cuenta las singularidades de esta funci3n.

Dado que para calcular  $h_{xx}(r)$  es necesario obtener las transformadas  $\tilde{h}_{xx}(k)$  a partir de  $\tilde{c}_{xx}(k)$  y 3stas son el resultado de integrar  $c_{xx}(r)$ , es evidente que lo que interesará comprobar es si el 3rea bajo la curva es el mismo en los dos casos de la figura 3.1. Este requisito se cumple de forma satisfactoria con lo que podemos afirmar dos hechos : Que las singularidades en  $c_{xx}(r)$  no afectarán sensiblemente al c3lculo de  $g_{xx}(r)$  y , por otra parte , que nuestro programa predice resultados acordes con los de estos autores.

La expresi3n (3.35) da directamente el valor de la transformada de Fourier  $\tilde{c}_{xx}(k)$  en funci3n de los coeficientes. El c3lculo de  $\tilde{h}_{xx}(k)$  se hace mediante la ecuaci3n OZ (3.30) con lo que para calcular  $g_{xx}(r)$  el principal obst3culo es calcular la transformada inversa (3.18) por sustituci3n del valor de la exponencial imaginaria e integraci3n , como en anteriores ocasiones , sobre los 3ngulos polares. De esta forma el problema a resolver para obtener  $g_{xx}(r)$  se reduce fundamentalmente a integrar num3ricamente la expresi3n

$$g_{xx}(r) = 1 + h_{xx}(r) = 1 + (2\pi)^{-1} \int_0^\infty k \sin(kr) \tilde{h}_{xx}(k) dk \quad (3.56)$$

Los problemas num3ricos aqu3 planteados son m3s com

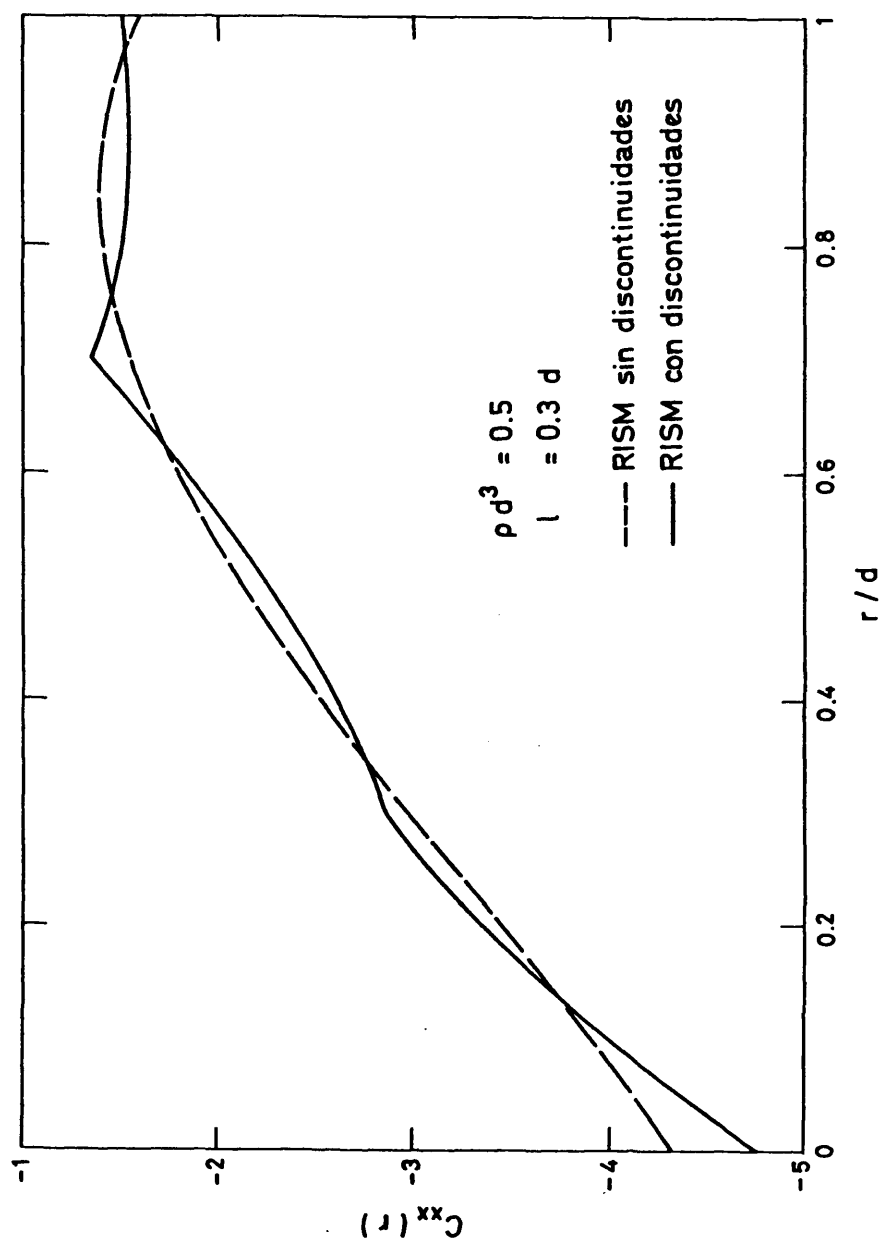


FIG. 3.1

plejos por la naturaleza oscilante del integrando en el que aparece como factor la función  $\text{sen}(kr)$  que tiene un máximo y un mínimo cada  $(2\pi/r)$  unidades de  $k$ . Para valores de  $r$  del orden del diámetro de nuestra teoría de perturbación ( $d \sim 3 \text{ \AA}$ ) supone que el integrando tiene al menos un extremo por cada unidad de  $k$ . Como consecuencia, el valor del integrando tiende a cero muy lentamente. La integración numérica da así resultados para  $g_{xx}(r)$  muy sensibles al valor de  $k_{\text{max}}$  utilizado y sólo cuando  $k_{\text{max}}$  es del orden de  $150 \text{ \AA}^{-1}$  parece haberse logrado un resultado fiable. La figura 3.2 representa en círculos negros los valores de  $g_{xx}(r)$  para  $r = d + 1$ ,  $\rho d^3 = 0,5$  y  $1/d = 0,3$  al variar el rango de integración utilizando la regla de Simpson como método de integración. La línea de trazos representa el resultado cuando  $k_{\text{max}} = 150 \text{ \AA}^{-1}$  para el que la convergencia es satisfactoria.

El problema expuesto es el mismo que se planteó al intentar invertir la transformada de Fourier en las medidas experimentales por difracción de los factores de estructura moleculares. Para minimizar el error de truncamiento en este tipo de integraciones, Clarke<sup>40</sup> ha propuesto un algoritmo consistente en multiplicar el integrando por una función que deja inalterado el valor de integral. La determinación de la función apropiada, conocida con el nombre de "window function" se ha hecho siguiendo las observaciones de Lorch<sup>40</sup>. De esta manera podemos integrar la expresión (3.56) entre  $r+\delta/2$  y  $r-\delta/2$

$$\int_{r-\delta/2}^{r+\delta/2} r h_{xx}(r) dr = (2\pi^2)^{-1} \int \left[ \int k \tilde{h}_{xx}(k) \text{sen } kr dk \right] dr \quad (3.57)$$

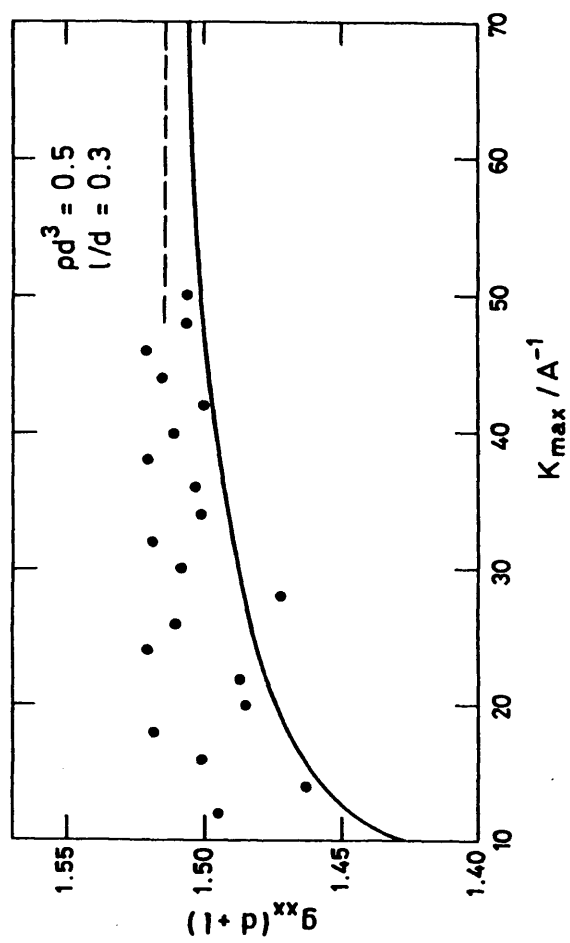


FIG. 3.2

Suponiendo constante  $h_{xx}(r)$  entre los límites señalados

$$\delta \cdot r \cdot h_{xx}(r) = (2\pi^2)^{-1} \int \tilde{h}_{xx}(k) \cdot k \left[ \int_{r-\delta/2}^{r+\delta/2} \sin kr \, dr \right] dk \quad (3.58)$$

Ahora bien

$$\int_{r-\delta/2}^{r+\delta/2} \sin kr \, dr = -\frac{1}{k} [\cos k(r+\delta/2) - \cos k(r-\delta/2)] = -\frac{2}{k} \sin kr \sin(k\delta/2)$$

con lo cual

$$h_{xx}(r) = (2\pi^2 r)^{-1} \int \tilde{h}_{xx}(k) \sin kr \frac{\sin(k\delta/2)}{k\delta/2} dk \quad (3.59)$$

Es decir que si llamamos  $f_w(k)$  a la función "window" definida por

$$f_w(k) = \frac{\sin k\delta/2}{k\delta/2} \quad (3.60)$$

hemos demostrado que se cumple la siguiente relación

$$h_{xx}(r) = (2\pi^2 r)^{-1} \int f_w(k) \tilde{h}_{xx}(k) k \sin kr \, dk = (2\pi^2)^{-1} \int \tilde{h}_{xx}(k) k \sin kr \, dk \quad (3.61)$$

Para un valor de  $\delta/2 = \pi/k'$  la función  $f_w$  se anula periódicamente para los valores de  $k = nk'$ , siendo  $n$  un número entero, por lo que el efecto de  $f_w(k)$  es de modular el integrando original. De esta forma, si elegimos

$$\delta/2 = \pi / k_{\max} \quad (3.62)$$

disminuye notablemente el error de truncamiento al despreciar las contribuciones para valores superiores a  $k_{\max}$ . De hecho, en la figura 3.2 puede observarse como las fluctuaciones en el resultado para  $g_{xx}(r)$  - línea continua - desaparecen, con lo que al aumentar  $k_{\max}$  los resultados se aproximan asintóticamente a la solución del problema. Puede comprobarse asimismo que a pesar de todo

esta integración exige altos valores de  $k_{\max}$ , del orden de  $60 \text{ \AA}^{-1}$ , aunque como ya señalamos anteriormente lo que debe estudiarse es el efecto que produce este error de  $g_{xx}(r)$  en las propiedades termodinámicas del sistema real.

En cuanto al intervalo de integración la tabla 3.3 muestra los resultados al utilizar dos métodos de integración diferentes: el de Simpson y el de Filon<sup>41</sup>. La densidad molecular es  $\rho d^3 = 0.7$  y la distancia entre centros  $l^* = 1/d = 0.3$ . Las diferencias no son, evidentemente, significativas. Sin embargo, dado que el tiempo de computación es proporcional al número de puntos de integración  $N_p = k_{\max}/\Delta k$ , la mejoría de la precisión en base a un aumento de  $k_{\max}$  es enormemente costosa (de  $k_{\max} = 50$  a  $k_{\max} = 70$  sólo se modifica el resultado de  $g_{xx}(r)$  en 0.005 unidades mientras el tiempo de computación aumenta casi un 40 %) al tiempo que es relativamente fácil mejorar la precisión disminuyendo el intervalo de integración (el cálculo de la integral utilizando 7 puntos por unidad de  $k$  difiere 0.01 unidades del obtenido utilizando 9 puntos y sin embargo el tiempo de computación aumenta en menos de un 30 %). Por esta razón la pequeñísima diferencia favorable al método de Filon permite obtener resultados de la misma calidad que el de Simpson que opere con un número de puntos superior en un 8%. Así pues fijaremos provisionalmente como intervalo de integración el valor  $\Delta k = 0.125 \text{ \AA}^{-1}$ .

El programa en FORTRAN-IV puesto a punto por noso-

tros proporciona resultados idénticos a los dados por Lowden y - Chandler<sup>33</sup> dentro del error con que se pueden tomar los datos de las gráficas del trabajo mencionado (  $\sim 0.015$  unidades en  $g_{xx}$  ). La imprecisión de la teoría RISM al predecir la función de correlación par átomo-átomo puede llegar hasta el 10 % en la zona de - contacto de dos moléculas<sup>42</sup>.

TABLA 3.3

VARIACION DE  $g_{xx}(r)$  EN FUNCION DEL  
INTERVALO DE INTEGRACION\*

$\Delta k/A^{-1}$	Simpson	Filon
1/5	2.039	2.029
1/7	2.015	2.013
1/9	2.005	2.004
1/11	2.003	2.003
1/13	2.003	2.003

\* Para el punto  $r=d+1$ , con  $k_{\max}=100 A^{-1}$

$\rho d^3=0.7$  y  $1/d=0.3$ . Se utiliza la función window

En la figura 3.3 representamos los valores calculados con nuestro programa y los obtenidos por Streett y Tildesley<sup>43</sup> utilizando técnicas de Monte Carlo para un sistema cuya densidad es  $\rho d_{eq}^3=0.78$  - con  $d_{eq}=d \left[ 1+31/2d-(1/d)^3/2 \right]$  representando el diámetro de la esfera de igual volumen a la "dumbell" y  $1/d=0.4$ . La repercusión de



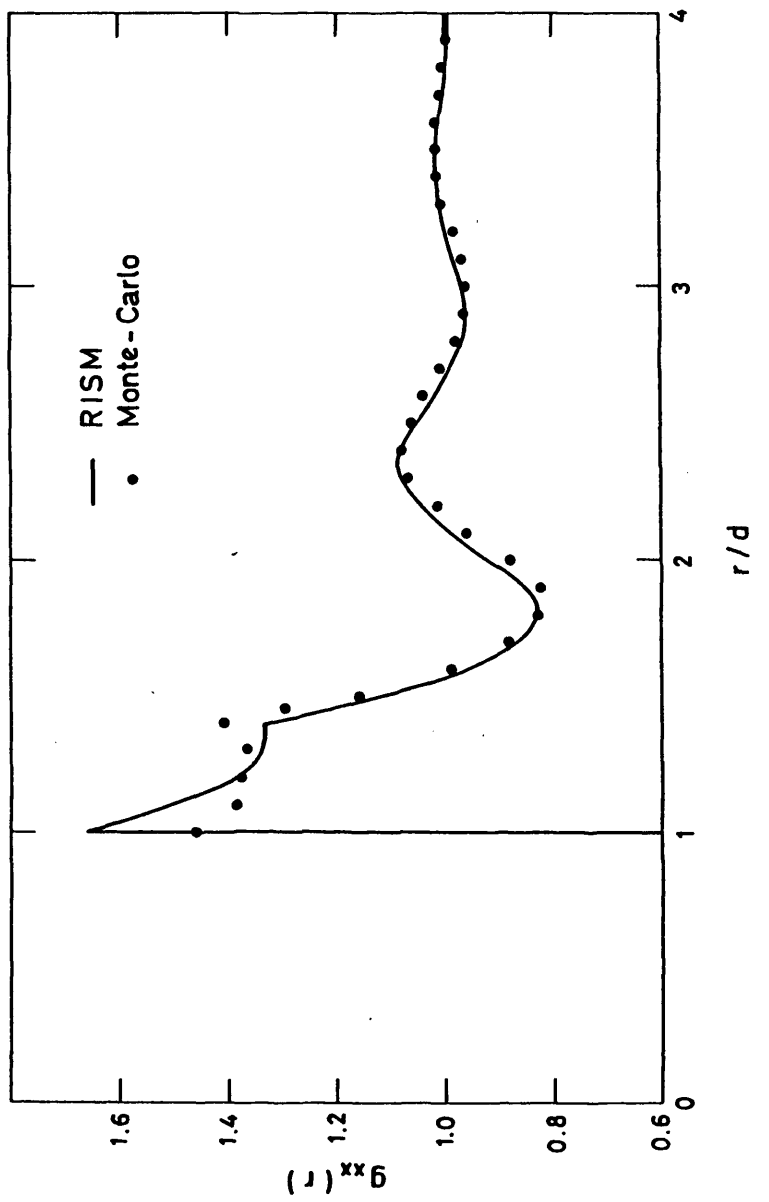


FIG. 3.3

las discrepancias entrambos resultados en el cálculo de las propiedades termodinámicas es menor de lo que puede aparentar inicialmente por dos razones.

En primer lugar, la teoría de perturbaciones calcula las contribuciones atractivas a partir de la distancia a la que el potencial se anula ( $r = \sigma_{xx}$ ). El valor de  $d$  depende de la integral sobre el factor de Boltzmann y vale aproximadamente  $d \sim \sigma_{xx} / 1.1$  a temperaturas próximas al punto triple aumentando el denominador cuando lo hace la temperatura. Por tanto, la parte menos exacta de la función de correlación RISM no se utiliza en la perturbación sino que interviene a través de la energía Helmholtz del sistema de referencia. El error de la teoría fuera de la zona de contacto es sensiblemente inferior siendo más importante en torno a la singularidad de  $g_{xx}$  en  $r=d+1$  donde es del orden del 6 %. Debe señalarse asimismo que en un trabajo publicado recientemente por Tildesley<sup>37</sup> se sugiere que el valor obtenido por simulación para la función de correlación par en el punto de contacto esté afectado de un pequeño error por lo que puede suceder que las diferencias con la teoría RISM sean menos importantes que las apreciadas en la figura.

Por otra parte debe considerarse que la teoría RISM predice de forma bastante correcta el hábito global de la curva - por lo que las discrepancias en  $g_{xx}(r)$  son unas veces por exceso y otras por defecto de forma que el área bajo la curva es aproxima

damente la misma que en simulación.

### 3.3 ECUACION DE ESTADO DEL SISTEMA HISM

Hemos comentado ya anteriormente las razones por las que las teorías de perturbaciones desarrollan una expresión para la energía Helmholtz en lugar de hacerlo para otras propiedades termodinámicas. Sin embargo, es evidente que no es ésta magnitud la que más interesa desde el punto de vista experimental sino que con frecuencia son las propiedades relacionadas con la ecuación de estado - presión, factor de compresibilidad, magnitudes críticas, curva de coexistencia líquido-vapor - las mejor conocidas y las más aptas para su comparación con resultados teóricos. Como además la Energía Helmholtz se puede obtener por integración de la presión y a partir de ella el resto de propiedades termodinámicas, pueden comprenderse las razones por las que muy a menudo las teorías aplicables a modelos abstractos dan expresiones para la presión y no para la energía libre.

Desarrollado en la sección anterior el método de cálculo de las funciones de correlación del modelo HISM es posible a partir de ellas el estudio de la ecuación de estado de nuestro sistema de referencia. Sin embargo debe tenerse en cuenta que las ecuaciones RISM son tan sólo una aproximación al modelo - por lo que cualquier magnitud macroscópica obtenida por este méto-

do puede tener importantes errores e incluso , como veremos más a delante , puede tomar diferentes valores según el camino que se - siga para su cálculo.

Derivando la función de partición canónica respecto a  $d$  se obtiene la variación de la energía de Helmholtz respecto - al diámetro de las moléculas. Integrando posteriormente el logaritmo de la función de partición se llega a la siguiente expresión

$$\beta(\Delta A_0)/N = 8\pi\rho \int_0^d g_{rr}(r=d'; \rho, d') d'^2 dd' \quad (3.63)$$

que suministra la energía libre del sistema de referencia menos - la del gas ideal (  $\Delta A_0 = A_0 - A_{ideal}$  ) en función del valor del va- lor de la función de correlación par en el punto de contacto (en realidad el límite por la derecha representado por  $r = d' +$ ) integrado entre 0 y el diámetro de la "dumbell". La dependencia explíci- ta de  $g_{xx}$  con  $d'$  y  $\rho$  se escribe para clarificar que para cada punto del integrando tenemos la función de correlación de moléculas de diámetro  $d'$  - la variable de integración - y que la densidad - molecular no se modifica en la integración. La presión obtenida a partir de esta ecuación recibe el nombre de ecuación de estado del teorema del virial o , más simplemente , presión del virial (TV).

La otra forma de calcular la presión es la proporciónada por el teorema de la compresibilidad (TC) que habitualmente se deduce para la función de correlación molecular. Sin embargo , puede obtenerse en términos de las funciones de correlación átomo-

átomo con el siguiente resultado

$$\rho \left( \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \tilde{h}_{xx}(0) \quad (3.64)$$

Teniendo en cuenta la expresión de  $\tilde{h}_{xx}(k)$  dada por la ecuación 02 particularizada a nuestro sistema

$$\rho \rho / \rho = 1 - 4 \rho \tilde{c}_{xx}(0) \quad (3.65)$$

que por integración conduce a la ecuación de estado

$$\rho \rho / \rho = 1 - \frac{4}{\rho} \int_0^{\rho} \tilde{c}_{xx}(0) \rho d\rho \quad (3.66)$$

Calculando el valor de  $\tilde{c}_{xx}(0)$  a partir de (3.35)

$$\tilde{c}_{xx}(0) = 4 n d^3 \sum_j a_j D_j$$

siendo

$$D_j = \lim_{k \rightarrow 0} \int_0^1 (x-1)^{j-1} x^2 \frac{\sin kxd}{kxd} dx \quad (3.67)$$

que se puede integrar por partes<sup>39</sup> tras sustituir el valor del límite

$$D_j = \frac{2 \cdot (-1)^{j+1}}{j(j+1)(j+2)} \quad (3.68)$$

A pesar de que tanto la ecuación (3.64) como la (3.63) son exactas, su utilización con los resultados dados por las ecuaciones RISM no son idénticos puesto que las aproximaciones influyen de distinta manera en cada expresión. Precisamente esta diferencia es una medida del error de la teoría RISM. Así por ejemplo, el hecho de que las diferencias relativas aumenten con la elongación de la molécula siendo aproximadamente la desviación de los resultados doble de la de un sistema equivalente de esferas -

duras que utilice la ecuación de Percus-Yevick<sup>33</sup> indica claramente que los resultados son más pobres todavía que los de la mencionada aproximación en sistemas simples.

Hablando del comportamiento general de ambas ecuaciones puede afirmarse que la presión del virial TV proporciona resultados superiores a los de simulación mientras que la presión TC es inferior a la de los resultados "pseudoexperimentales" (tabla 3.4). Además queremos llamar la atención aquí sobre un aspecto en que la presión de la compresibilidad TC discrepa incluso cualitativamente de los resultados de simulación. Así, la variación de la presión con la distancia  $X-X$  es positiva supuesto que el volumen no varía según estudios de Monte Carlo mientras en unos casos es positivo y en otros negativo de acuerdo con la ecuación TC.

En la figura 3.4 hemos representado esta variación para un sistema cuya densidad reducida es  $\rho d_{eq}^3 = 0.78$ , siendo  $d_{eq}$  el diámetro de la esfera de volumen equivalente al de nuestro modelo. Los valores de Monte Carlo (MC) han sido tomados de Streett y Tildesley<sup>43</sup>, y de una extrapolación de los de Freasier y col.<sup>44</sup>. Nezbada DB y Boublik HCB representan los resultados de dos ecuaciones que describiremos más adelante mientras la línea de trazos expresa el valor que tomaría el factor de compresibilidad de la esfera de diámetro  $d_{eq}$  de acuerdo con la ecuación de Carnahan-Starling (CS)<sup>19</sup>. Nótese el aumento de la presión de una molécula HISM respecto a la esfera dura de igual volumen. Los no-

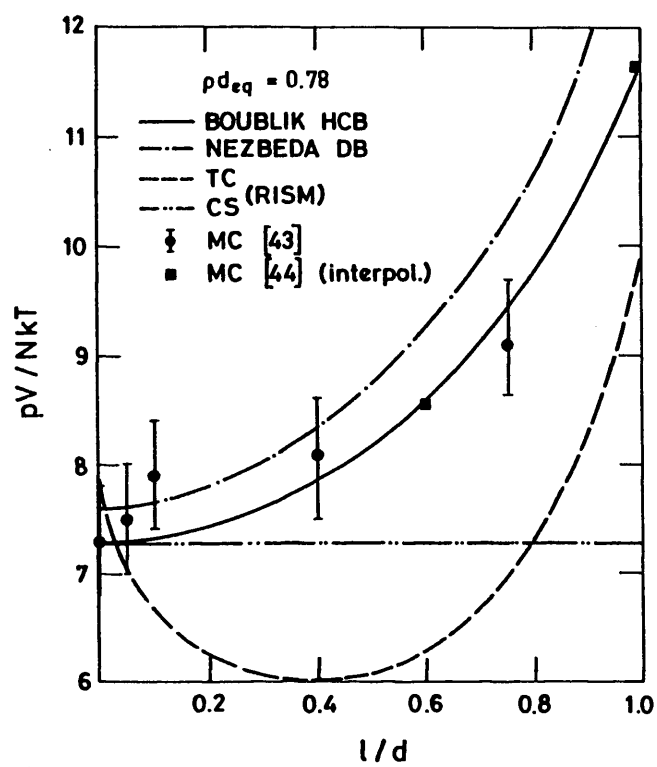


FIG. 3.4

tables errores dados por las ecuaciones TC y TV pueden explicarse fácilmente ya que los resultados dependen respectivamente del valor de  $g_{xx}(r=d^+)$  y de  $\gamma_{xx}(0)$  que según puede observarse en las figuras 3.1 y 3.3 son los puntos de mayor error en todo el intervalo en que se calculan las respectivas funciones correlación.

Las aproximaciones introducidas por la teoría RISM y la poca calidad de sus resultados para la presión obligan a pensar en otros procedimientos teóricos, fundamentalmente tratamientos de perturbaciones respecto a un sistema de referencia esférico o basados en la teoría de la partícula "scaled". Por el primer procedimiento, Perram y Kohler<sup>45</sup> calcularon el factor de compresibilidad mediante una teoría de perturbaciones del tipo Barker-Henderson aplicable a potenciales dependientes de la orientación molecular. Utilizaron un diámetro de esferas duras efectivo resultado de promediar el factor de Boltzmann sobre todas las orientaciones moleculares que representamos en la siguiente ecuación como  $\langle \dots \rangle$

$$d = \left\langle \int \left\{ 1 - \exp \left[ -\beta \mu_{11}(r_{11}, \omega_1, \omega_2) \right] \right\} dr_{11} \right\rangle \quad (3.69)$$

Con este valor de  $d_{eff}$  se calcula la presión por la ecuación de Carnahan-Starling. Steele y Sandler<sup>29</sup> aplicaron una extensión de la teoría WCA tomando también como sistema de referencia el de esferas duras. Los resultados de ambas teorías aparecen en la tabla 3.4 contrastados con los de otros métodos. Es evidente la ganancia en precisión respecto a los que utilizan las ecuaciones RISM. Incluso, en términos absolutos cabe hablar de la teoría de Perram y



Kohler como altamente satisfactoria.

El principal problema de la utilización de teorías de perturbación para la obtención de propiedades del sistema HISM es que la obtención del diámetro de esferas duras es costosa en tiempo de computación. Por esta razón se intentó encontrar expresiones analíticas capaces de reproducir los resultados de simulación. Así, Nezbeda<sup>36</sup> aplicó las ideas de la partícula "scaled" a este sistema. para ello es necesario aproximar el valor del volumen excluido por lo que la expresión resultante es muy precisa - hasta densidades moderadamente altas pero cuando la densidad es - muy alta los errores son importantes. La relación propuesta por - Nezbeda para "dumbbells" es, para la fracción de empaquetamiento  $y = \frac{\pi}{6} \rho d_{eq}^3$

$$\beta P / \rho = \frac{1}{1-y} + \frac{A y}{(1-y)^2} + \frac{B y^2}{(1-y)^3} \quad (3.70)$$

donde

$$A = (9 + 27/2 \ell^2 + 6 \ell'^2 + \ell'^4/2) / 3 (1 + 3 \ell^2/2 - \ell'^2/2)$$

y

$$B = \frac{1}{3} \left[ (3 + 9 \ell^2/2 + 2 \ell'^2 - \ell'^4/2) / (1 + 3 \ell^2/2 - \ell'^2/2) \right]^2$$

Poco después, Boublik y Nezbeda<sup>35</sup> propusieron utilizar una ecuación una ecuación que el primero había deducido para cuerpos duros convexos (Hard Convex Bodies). La expresión de Boublik HCB toma la forma

$$\beta P / \rho = \frac{1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3}{(1-y)^3} \quad (3.71)$$

siendo  $\alpha = RS/3V$  y  $V$ ,  $S$  y  $R$  son las funciones geométricas del cuerpo. Debido a la gran similitud entre el sistema HISM y un sistema

TABLA 3.4 - Factores de compresibilidad de moléculas HISM

$\rho d_{eq}^3$	Simul <sup>44</sup> Simul <sup>37</sup>	CS	TC(RISM)	TV(RISM)	WCA <sup>29</sup>	BH <sup>45</sup>	Nezbeda <sup>36</sup>	Boublik <sup>35</sup>
			1 / d = 0.6					
0.2	1.64	1.55	1.50	1.8	1.63	1.65	1.65	1.63
0.4	2.84	2.52	2.35	3.2	2.64	2.79	2.84	2.77
0.6	5.02	4.28	3.86	5.5	4.57	4.70	5.14	4.89
0.8	9.24	7.75	6.68	9.8	--	9.43	9.92	9.15
			1 / d = 1.0					
0.2	1.83	1.55	1.63	--	--	--	1.85	1.80
0.4	3.38	2.52	2.83	--	--	--	3.48	3.33
0.6	6.41	4.28	5.25	--	--	--	6.75	6.31
0.7	8.84	5.71	7.37	--	--	--	9.56	8.82
0.8	12.4	7.75	10.6	--	--	--	13.7	12.50
0.9	17.5	10.7	15.7	--	--	--	20.2	18.02

de esferocilindros duros - que pueden describirse mediante la ecuación (3.71) - puede aplicarse la expresión anterior con las funciones geométricas de la "dumbell" excepto para  $R = 1/4$  por el radio de curvatura media -para el que toman el valor correspondiente al esferocilindro. Sus expresiones son

$$\begin{aligned} S &= n (1 + l^*) \\ V &= \frac{n}{6} (1 + 3l^*/2 - l^{*2}/2) \\ R &= \frac{1}{4} (l^* + 2) \end{aligned} \quad (3.72)$$

De esta forma la ecuación de Boublik aplicada al sistema HISM es - la relación (3.71) con  $\alpha$  dado por

$$\alpha = \frac{(l^*+1)(l^*+2)}{(2+3l^*-l^{*2})} \quad (3.73)$$

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de distintas teorías comentadas donde puede apreciarse la superior calidad de los resultados de la ecuación de Boublik HCB y de la teoría de Perram y Kohler que aparece en la columna BH. Algo menos satisfactorios son los de la ecuación de Nezbeda DB pero su coherencia teórica es superior a la de Boublik por lo que hemos utilizado ambas en nuestro trabajo al estudiar las propiedades del nitrógeno. Sin embargo, veremos cómo los pequeños errores en el factor de compresibilidad del sistema de referencia repercuten enormemente en el resultado final por lo que la ecuación de Nezbeda DB no es recomendable.

Muy recientemente<sup>27</sup>, Tildesley y Streett han presentado nuevos y más fiables resultados de Monte Carlo para el sistema que nos ocupa. Siguiendo la forma general de la expresión de Boublik han desarrollado una nueva ecuación que ajusta simultáneamente los factores de compresibilidad y los segundos coeficientes del virial de las moléculas HISM con distintas elongaciones. El resultado final es

$$\frac{p_{MC}}{\rho kT} = \frac{1 + (1 + UZ^* + VZ^{*3})y + (1 + WZ^* + XZ^{*3})y^2 - (1 + YZ^* + ZZ^{*3})y^3}{(1-y)^3} \quad (3.74)$$

con

$$U = 0.37836$$

$$V = 1.07860$$

$$W = 1.30376$$

$$X = 1.80010$$

$$Y = 2.39803$$

$$Z = 0.35700$$

En la tabla 3.4 hemos incluido también los resultados con esta ecuación. Como puede apreciarse, la ecuación de Boublik confirma su extraordinaria exactitud ya que sus resultados caen dentro del error de los datos de simulación (1.1 % máximo para el ajuste de los datos de Tildesley y Streett). Este hecho garantiza la validez de nuestros cálculos efectuados con la ecuación de Boublik haciendo innecesaria una revisión de los mismos.

#### CAPITULO IV

##### PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL NITROGENO

###### 4.1 INTRODUCCION

Hemos aplicado en primer lugar nuestra teoría al estudio de las propiedades termodinámicas del nitrógeno. Las razones de la elección de este sistema se derivan de que se trata de una molécula apolar con interacciones multipolares de relativamente escasa importancia y de pequeña anisotropía molecular. Los resultados obtenidos con la teoría serán comparados con los proporcionados por la teoría de Barker y Henderson de fluidos monoatómicos lo que nos permite obtener información acerca de dos puntos : a) Consistencia y fiabilidad del desarrollo teórico y del método de cálculo utilizado ; y b) Influencia de la anisotropía molecular en las propiedades termodinámicas.

El hecho de que las contribuciones del término de per

turbación se obtengan a partir de unos coeficientes que determinan las funciones de correlación átomo-átomo , permite que puedan calcuse también de forma analítica las derivadas de los coeficientes y - por ende de las funciones de correlación respecto a la densidad con lo que en definitiva puede obtenerse la presión por derivación analítica de la energía Helmholtz. De esta forma , nuestro programa escrito en FORTRAN-IV calcula simultáneamente ambas magnitudes. El estudio de estas dos propiedades junto con las relacionadas con la ecuación de estado - factor de compresibilidad , curva de coexistencia líquido-vapor , magnitudes críticas - se desarrolla en la sección 4.2 comparando los resultados obtenidos con datos experimentales<sup>46</sup> , de dinámica molecular<sup>25, 26</sup> y de teorías de flúidos simples<sup>12</sup> y moleculares<sup>15,37,47</sup> .

A continuación , la sección 4.3 está dedicada a la entropía cuyo conocimiento permite calcular la energía interna del sistema de la que nos ocuparemos en la sección 4.4 . En ambos casos los resultados teóricos se contrastarán con datos experimentales y con los valores suministrados por otras teorías ya señaladas.

#### 4.2 ECUACION DE ESTADO

De todas las variables que aparecen en nuestra expresión (2.57) de la energía Hemholtz únicamente  $A_0$  es desconocida. Para obtener resultados de la energía Helmholtz del sistema de referencia  $A_0$  es necesario integrar la expresión de la presión cuando -

se conoce ésta analíticamente o por el procedimiento teórico correspondiente cuando la ecuación de estado se haya calculado teóricamente y no exista una ecuación sencilla que relacione presión, temperatura y densidad. Hemos señalado ya las ventajas de utilización de ecuaciones semiempíricas para la ecuación de estado a las que debe añadirse el hecho de poder obtener  $A_0$  mediante una integración que puede realizarse analíticamente. Para ello partimos de la relación termodinámica

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N}{V^2} \left( \frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{T,N} \quad (4.1)$$

que se transforma fácilmente en

$$\frac{1}{N} dA = \frac{P}{\rho^2} d\rho \quad (4.2)$$

Dividiendo por  $kT$  e integrando

$$\frac{A}{NkT} = \int (z/\rho) d\rho + C \quad (4.3)$$

expresión que permite calcular la ecuación correspondiente a la energía libre de un sistema del que se conoce su factor de compresibilidad  $z$ . Para eliminar la constante de integración  $C$  exigimos consistencia termodinámica a la ecuación resultante, esto es, obligamos a que en el límite de bajas densidades el sistema se comporte como ideal. Por tanto

$$\frac{A_{ideal}}{NkT} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int (z/\rho) d\rho + C \quad (4.4)$$

Aplicando las dos ecuaciones anteriores a  $A_0$

$$\frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = \int (z/\rho) d\rho - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int (z/\rho) d\rho \quad (4.5)$$

El valor de  $A_{ideal}$  es el correspondiente al modelo HISM de referencia, esto es, el de un sistema de moléculas diatómicas no interaccionantes en que las contribuciones de los grados de libertad vibracionales no se incluyen ya que aparecen en la integral de configuración de acuerdo con la definición dada del modelo molecular. La relación correspondiente es<sup>48</sup>

$$\frac{A_{ideal}}{NkT} = 1 + \ln \rho + \ln \frac{h^2}{4n^2IkT} + \ln \frac{h}{(2nmkT)^{3/2}} \quad (4.6)$$

siendo  $h$  la constante de Planck,  $I$  el momento de inercia y  $m$  la masa de la molécula. Muchas veces, no obstante, no es necesario calcular  $A_{ideal}$  ya que a menudo las teorías de sistemas reales se comparan precisamente con la separación de las magnitudes experimentales del comportamiento ideal. De hecho, en nuestro caso sólo será necesaria al calcular la curva de coexistencia líquido-vapor. Las expresiones que utilizaremos para  $A_0 - A_{ideal}$  serán el resultado de integrar las ecuaciones de estado de Nezbeda<sup>36</sup> y de Boublik<sup>35</sup> cuya solución, desarrollada en el apéndice B, conduce a los siguientes resultados

$$\text{Nezbeda} \quad \frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = -\ln(1-y) + \frac{Ay}{(1-y)} + \frac{By^2}{(1-y)^2} \quad (4.7)$$

$$\text{Boublik} \quad \frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = (x^2-3)\ln(1-y) + \frac{(x^2+3x)y - 3x^2y^2}{(1-y)^2} \quad (4.8)$$

donde los símbolos utilizados son los mismos que los dados en la última sección del capítulo III.

Con estas expresiones, para la obtención de  $A - A_{id}$



resta únicamente calcular numéricamente la integral

$$I_A = \int_{\sigma_{XX}}^{\infty} u_{XX}(r) g_{XX}(r) r^2 dr \quad (4.9)$$

con lo que puede escribirse , para el caso de moléculas  $X_2$  formadas por dos centros idénticos

$$A - A_{ideal} = (A_0 - A_{ideal}) + 8\pi N\rho I_A \quad (4.10)$$

La optimización de las condiciones de cálculo de  $A$  hemos preferido llevarla a cabo no con la expresión  $I_A$  sino con el resultado final para el factor de compresibilidad por la mayor importancia intrínseca de esta magnitud y porque este procedimiento asegura buenos resultados no sólo para  $I_A$  y por tanto para  $A$  , sino para su derivada respecto a la densidad , pues , como veremos a continuación depende de ambas. Por esto , antes de entrar a dar resultados definitivos de la energía de Helmholtz desarrollaremos las expresiones que conducen a la presión o , más bien , al factor de compresibilidad. A partir de la relación (4.1) entre la presión y la energía libre y de la expresión de ésta (4.10) se llega a

$$(\beta P / \rho) = (\beta P / \rho)_0 + 8\pi \rho \left( I_A + \rho \frac{\partial I_A}{\partial \rho} \right) \quad (4.11)$$

Hemos eliminado  $A_{ideal}$  ya que interesan valores absolutos y no relativos del factor de compresibilidad. En esta expresión no conocemos  $\partial I_A / \partial \rho$  que , por las razones dadas al comienzo del capítulo , calcularemos de forma analítica por derivación de los coeficientes de la función de correlación directa átomo-átomo. Comenzamos con

$$\frac{\partial I_A}{\partial \rho} = \int_{\sigma_{XX}}^{\infty} u_{XX}(r) r^2 \left[ \frac{\partial g_{XX}(r)}{\partial r} \right] dr \quad (4.12)$$

y recordando el resultado para  $g_{xx}(r)$  dado por (3.19)

$$\frac{\partial I_A}{\partial \rho} = (2\pi^2)^{-1} \int_{\epsilon_{xx}}^{\infty} u_{xx}(r) r \left[ \int_0^{\infty} k \sin kr \frac{\partial \tilde{h}_{xx}(k)}{\partial \rho} dk \right] dr \quad (4.13)$$

Ahora bien, de acuerdo con las expresiones del capítulo anterior

$$\partial \tilde{h}_{xx}(k) / \partial \rho = (1 + \omega) \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \tilde{c}_{xx}(k) / \Delta \right] \quad (4.14)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \tilde{c}_{xx}(k) / \Delta \right] = \frac{\tilde{c}'_{xx}(k) + 2 \tilde{c}_{xx}^2(k) (1 + \omega)}{\Delta^2} \quad (4.15)$$

siendo

$$\tilde{c}'_{xx}(k) = \frac{\partial \tilde{c}_{xx}(k)}{\partial \rho} = 4\pi d^2 k^{-1} \sum_j \left( \frac{\partial a_j}{\partial \rho} \right) l_j \quad (4.16)$$

llegándose a la relación

$$\partial \tilde{h}_{xx}(k) / \partial \rho = \left[ (1 + \omega) \Delta^{-1} \right]^2 \left[ \tilde{c}'_{xx}(k) + 2 \tilde{c}_{xx}^2(k) (1 + \omega) \right] \quad (4.17)$$

El factor de compresibilidad lo calculamos entonces por la ecuación (4.11) con  $(\beta p / \rho)$  dado por las ecuaciones ya citadas de Nezbeda y Boublik mientras que  $I_A$  y su derivada respecto a la densidad son (4.9) y (4.13) respectivamente. Para el cálculo de la última es necesario - ver las expresiones (4.16) y (4.17) - disponer de un método de obtención de las derivadas  $(\partial a_j / \partial \rho)$  que se consigue derivando las ecuaciones resultantes del desarrollo del método variacional visto en el capítulo anterior (3.46) y resolviendo el sistema, análogamente a como se hizo con los  $a_j$ , por el método de Newton-Raphson n-dimensional.

Del desarrollo, que puede verse en el apéndice C, señalaremos aquí únicamente que coincide en gran parte con el de -

los propios coeficientes con lo que el aumento de tiempo de computación y de memoria de ordenador respecto a un programa que calcule tan sólo  $A$  es muy pequeño. Además, con el procedimiento expuesto se mejora la precisión de los resultados. La razón es que, por una parte la derivada numérica de  $A$  requiere - en el mejor de los casos - tres puntos en lugar de  $z$  directamente, y; por otra que dada la pequeña variación de la energía libre con la densidad sería necesario trabajar con cifras afectadas de error lo que haría poco precisos los valores obtenidos para el factor de compresibilidad. Para ilustrar esta última aseveración, citemos un ejemplo. La derivada numérica por el método de Lagrange de tres puntos<sup>49</sup> requiere un intervalo entre ellos de  $\Delta\rho = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$ . En estas condiciones la variación de  $A - A_{\text{ideal}}$  es de pocas centésimas. Como el error del programa de cálculo de esta magnitud es del orden de  $5 \cdot 10^{-4}$  es evidente que la derivada numérica no puede suministrar el factor de compresibilidad con precisión superior al 1-2%. Sin embargo en esas circunstancias el error en  $z$  es tan sólo del orden de un 0.5% por lo que es manifiesta la superioridad de nuestro procedimiento tanto por el ahorro de tiempo de computación como por la ganancia en precisión de los resultados.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del estudio de las condiciones de trabajo para el cálculo de la contribución de primer orden al factor de compresibilidad. Se ha escogido una temperatura baja (88K) y una densidad alta ( $0.88 \text{ g cm}^{-3}$ ), con condiciones en que los errores serán más importantes. Puede apreciar-

TABLA 4.1

OPTIMIZACION DEL CALCULO DE LA PERTURBACION DE PRIMER ORDEN  
AL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD EN FUNCION DE LAS VARIABLES DE  
LAS INTEGRACIONES SOBRE  $k$ .

Obtención de los $a_j$		Cálculo de $g_{xx}$		$z$
$\Delta k/A^{-1}$	$k_{\max}$	$\Delta k/A^{-1}$	$k_{\max}$	
1/8	30	1/10	60	-8.214
1/10	30	1/10	60	-8.191
1/12	30	1/10	60	-8.190
1/10	20	1/10	60	-8.191
1/10	30	1/10	60	-8.191
1/10	40	1/10	60	-8.191
1/8	30	3/20	60	-8.358
1/8	30	1/10	60	-8.214
1/8	30	3/40	60	-8.213
1/8	30	1/10	40	-8.218
1/8	30	1/10	60	-8.214
1/8	30	1/10	80	-8.212
1/8	30	1/10	100	-8.212

se que la influencia del intervalo de integración en la obtención de los coeficientes y en la de la función de correlación par es menor de la esperada de acuerdo con los estudios del capítulo anterior. En todos los casos el límite superior del integrando de  $I_A$  es de  $3\sigma_{xx}$  utilizándose 50 puntos de  $r$  por unidad de  $\sigma_{xx}$ .

Para analizar la influencia de este límite  $R_{\max}$  y del intervalo de integración sobre  $r$ , hemos realizado otro estudio cuyos resultados se muestran en la tabla 4.2. La función subintegral es claramente menos complicada que en los casos anteriores por lo que el número total de puntos a utilizar en la integración numérica es notablemente inferior. En esta tabla se pone también de manifiesto la lenta convergencia del resultado al variar  $R_{\max}$ . Este hecho obligó a diseñar un procedimiento de acelerar dicha convergencia basado en que al aumentar el rango de interacción el potencial tiende asintóticamente a cero mientras  $g_{xx}(r)$  lo hace a unidad.

Esto quiere decir que existe una contribución de largo alcance no despreciable pero que puede estimarse analíticamente si se supone que a partir de un valor de  $r$  las moléculas están distribuidas uniformemente. En efecto, llamando  $I_A|_{R_{\max}}^{\infty}$  a su contribución en  $I_A$

$$I_A|_{R_{\max}}^{\infty} \simeq \int_{R_{\max}}^{\infty} u_{xx}(r) r^2 dr = 4\epsilon\sigma^3 \left( \frac{\sigma^9}{9R_{\max}^9} - \frac{\sigma^3}{3R_{\max}^3} \right) \quad (4.18)$$

habiendo supuesto que las interacciones átomo-átomo  $u_{xx}(r)$  pueden

describirse mediante el potencial de Lennard-Jones(12-6). Teniendo en cuenta que  $R_{\max}$  es mayor que  $\sigma_{xx}$  la expresión puede reducirse a

$$I_A \Big|_{R_{\max}}^{\infty} = - \frac{4 \epsilon \sigma^6}{3 R_{\max}^3} \quad (4.19)$$

Los resultados para el factor de compresibilidad aparecen en la parte inferior de la tabla 4.2 que considera esta contribución.

TABLA 4.2

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO PARA EL CALCULO DE LA PERTURBACION DE PRIMER ORDEN AL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD . INFLUENCIA DE LA INTEGRACION SOBRE  $\tau$  .

$\Delta\tau/\sigma_{xx}$	$R_{\max}/\sigma_{xx}$	$z \Big _{\sigma_{xx}}^{R_{\max}}$	$z \Big _{R_{\max}}^{\infty}$	$z$
2/75	3.0	-8.172		
1/50	3.0	-8.184		
1/75	3.0	-8.187		
1/100	3.0	-8.187		
1/100	2.5	-7.947	-0.680	-8.627
1/100	3.0	-8.187	-0.393	-8.580
1/100	3.5	-8.349	-0.248	-8.597
1/100	4.0	-8.425	-0.166	-8.591

Puede apreciarse cómo , si bien la contribución se modifica notablemente al aumentar el valor de  $R_{\max}$  , el resultado final de  $z$  tiende asintóticamente a un valor determinado al añadirle la contribución

de largo alcance. Los puntos de la tabla se han calculado manteniendo constantes los intervalos de integración sobre  $k$  ( $\Delta k = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) - siendo además  $k_{\text{max}}$  igual a 30 y 60  $\text{\AA}$  en las integrales para el cálculo de los coeficientes y de  $g_{xx}(r)$  respectivamente.

El conjunto de las dos tablas anteriores proporcionan las condiciones óptimas de trabajo que, dado el diferente peso de las distintas variables de integración numérica en el tiempo y memoria consumida por el ordenador, podemos estimar en

$$\begin{aligned} \Delta k \text{ (cálculo de los coeficientes)} &= 0.1 \text{ \AA}^{-1} \\ k_{\text{max}} \text{ ( " " )} &= 20 \text{ \AA}^{-1} \\ \Delta k \text{ (cálculo de las } g_{xx} \text{ )} &= 0.1 \text{ \AA}^{-1} \\ k_{\text{max}} \text{ ( " " )} &= 40 \text{ \AA}^{-1} \\ R_{\text{max}} &= 3.5 \sigma_{xx} \\ \Delta r &= (1/75) \sigma_{xx} \end{aligned}$$

El factor de compresibilidad así calculado tiene un error aproximado de 0.015 unidades. Finalmente queda por justificar el tema del potencial átomo-átomo a emplear. Con el modelo -ISM el potencial más utilizado -el único, aparte de potenciales específicos de cada molécula - es el de Lennard-Jones(12-6). Los estudios de simulación señalan su gran capacidad de predicción de diferentes propiedades de fluidos tanto de equilibrio como de no-equilibrio<sup>24,50</sup> habiendo sido utilizado también en física del estado sólido. No se trata de que el potencial ISM sea el potencial real del nitrógeno sino más bien de que es un buen potencial *efectivo* capaz

de promediar adecuadamente el efecto de los diferentes tipos de interacción molecular conocidos<sup>51</sup>.

De entre los parámetros propuestos en la bibliografía - consultar las referencias citadas en el trabajo de Narten<sup>50</sup> - seleccionamos los obtenidos por Cheung y Powles<sup>25</sup> en su trabajo de simulación por dinámica molecular. Estos autores han ajustado simultáneamente varias propiedades termodinámicas de equilibrio en un amplio margen de estados correspondientes a un fluido denso. Los parámetros que propusieron son

$$\epsilon_{xx} = 37.3 \text{ K}$$

$$\sigma_{xx} = 3.310 \text{ A}$$

En realidad el modelo molecular utilizado incluye otro parámetro ajustable, la distancia entre centros de interacción que no tiene porqué coincidir exactamente con la distancia de enlace calculada por datos espectroscópicos o de difracción. Esto es debido a que son los orbitales externos los responsables de las fuerzas intermoleculares. Por efecto del enlace estos orbitales se aproximan a los núcleos mientras los orbitales internos tienen en general simetría esférica en torno a los núcleos. De esta forma "no es irracional utilizar distancias de enlace efectivas en el modelo de interacción diferentes a las reales"<sup>52</sup>. La distancia entre centros es entonces un parámetro más del potencial intermolecular. Cuando esta distancia  $l$  es cero los dos centros se funden obteniendo un modelo esférico mientras que cuando  $l = \sigma_{xx}$  el lugar de los puntos -



situados a una distancia  $\sigma_{xx}$  de un centro es un conjunto de dos - esferas tangentes. El valor propuesto por Cheung y Powles para  $z$  es 1.090 Å muy próximo a la distancia de enlace real  $z=1.098^{53}$ .

Como primera aplicación práctica de la teoría hemos comparado nuestros resultados de la presión reducida con los valores pseudo-experimentales de dinámica molecular. Las magnitudes - han sido reducidas en la forma habitual , esto es ,  $T^* = kT/\epsilon_{xx}$  ,  $\rho^* = \rho \sigma_{xx}^3$  y  $p^* = p \sigma_{xx}^3 / \epsilon_{xx}$  . La distancia de enlace reducida es  $L^* = z/\sigma_{xx}$  que para el modelo propuesto para el  $N_2$  es  $L^* = 0.329$  .

Hemos utilizado en esta ocasión dos ecuaciones diferentes para la presión del sistema de referencia ,  $p^*$  . Los - resultados obtenidos con la ecuación de Nezbeda (línea de trazos) se alejan notablemente de los de simulación representados con círculos blancos<sup>25</sup> y cuadrados<sup>26</sup> en la figura 4.1 . La curva obtenida - prácticamente una recta - para cada isócora cuando se utiliza la ecuación de Boublik (línea continua) presenta una buena concordancia con los resultados de dinámica molecular. En la gráfica se han representado también unos cuantos puntos experimentales ( círculos negros) que informan de la validez del modelo de potencial utilizado. Es de señalar que la isócora superior cae prácticamente por completo dentro de la región sólida de acuerdo con los parámetros dados para el nitrógeno (la temperatura del punto triple es de 63 K). La tabla 4.3 presenta estos resultados , separando -

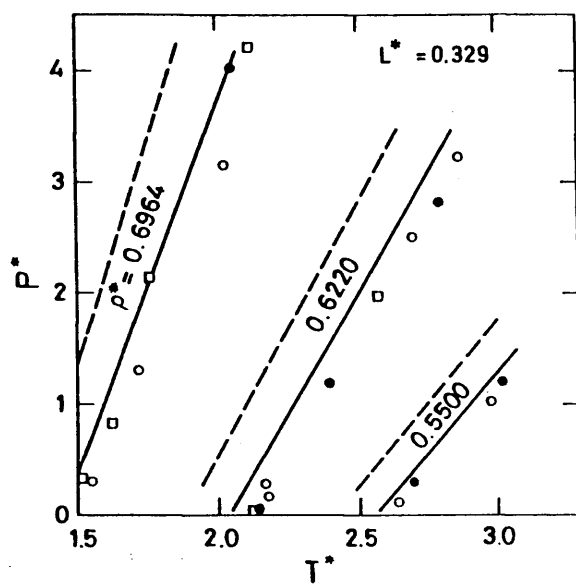


FIG. 4.1

las contribuciones de orden cero de las de primer orden , para el caso de la ecuación de Boublik. Además se han incluido otros puntos que no podían ser representados en la escala de la figura 4.1 . El examen de estos datos muestra la razón del relativo fracaso de la ecuación de Nezbeda. En efecto , a altas densidades el error de esta ecuación con nuestro modelo es del orden de un 10 % (ver figura 3.4) , pero como la perturbación tiene signo diferente al de  $p_o^*$  el efecto final de este error se amplifica. Como el error en  $p_o^*$  es fundamentalmente función de la densidad , los resultados teóricos y de simulación difieren en un valor prácticamente constante a lo largo de cada isócora siendo menor esta separación al serlo la densidad. No puede hablarse entonces de errores relativos en los resultados porque lógicamente el error relativo sería infinito cuando la presión es cero y tendería a cero al aumentar la presión.

Por tanto la ecuación de Nezbeda no ofrece suficientes garantías a altas densidades por lo que sólo puede ser utilizada a densidades moderadas (zona crítica por ejemplo). La desviación típica de los valores teóricos respecto a los pseudoexperimentales cuando se utiliza la ecuación de Boublik es 0.36 por lo que cabe calificar los resultados como excelentes puesto que los propios valores de simulación presentan entre ellos diferencias significativas. En general nuestros resultados son muy próximos a los de Barojas y col. alejándose más de los de Cheung y Powles. Confirmada por los resultados anteriores la validez de la teoría

TABLA 4.3

COMPARACION DE LOS RESULTADOS TEORICOS DE LA PRESION REDUCIDA CON LOS DATOS DE SIMULACION<sup>25, 26</sup>. La ecuación utilizada para el sistema de referencia es la de Boublik.

$\rho^*$	$T^*$	$P_o^*$	$P_1^*$	$P_{teor.}^*$	$P_{simul.}^*$
0.6964	1.55	13.67	-13.13	0.54	0.29
	1.72	14.83	-13.05	1.78	1.29
	2.12	17.39	-12.88	4.51	4.21†
	2.86	21.76	-12.65	9.11	8.35
	3.14	23.30	-12.58	10.72	10.45†
	4.03	27.90	-12.40	15.50	15.24†
0.6220	2.17	11.43	-10.87	0.56	0.27
	2.70	13.59	-10.73	2.87	2.50
	2.87	14.26	-10.68	3.57	3.22
	3.48	16.55	-10.56	5.99	5.81†
0.5500	2.64	8.86	-8.61	0.25	0.12
	2.98	9.78	-8.55	1.23	1.03

† Datos tomados de Barojas y col. El resto son de Cheung y Powles

para predecir la ecuación de estado del modelo molecular utilizado y dado que los "experimentos" de simulación han confirmado por su parte la validez del modelo podemos afirmar que la teoría será aplicable al cálculo de las propiedades termodinámicas del nitrógeno.

Nuestro estudio comprenderá todas las regiones del  $N_2$  fluido y por ello escogemos , aparte del estudio específico de la zona de coexistencia , tres temperaturas : Una alejada de la zona crítica , 190 K ; otra , 126 K , muy próxima a la temperatura crítica experimental - cuyo valor es 126.2 K - y finalmente una temperatura correspondiente a la fase líquida , 88 K .

La energía de Helmholtz es la magnitud termodinámica que da directamente la teoría. La comparación entre los resultados teóricos y experimentales - obtenidos a partir de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  tomados de la monografía de Jacobsen y Stewart<sup>46</sup> , queda representada en la figura 4.2 . La concordancia es muy buena a todas las temperaturas y densidades. Unicamente cabe señalar pequeñas desviaciones a bajas densidades en la isoterma de 126 K así como a altas densidades en la de 88 K. Como es sabido , esta magnitud no es muy apta para valorar unos resultados teóricos siendo más indicadas sus derivadas respecto a la densidad (presión) y temperatura (entropía) que estudiaremos a continuación.

#### 4.2.1 Presión y factor de compresibilidad

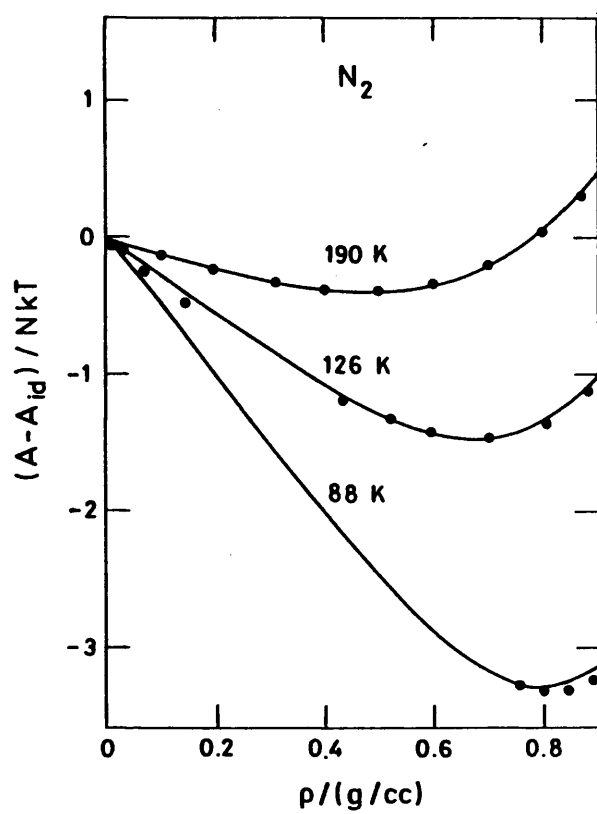


FIG. 4.2

Los resultados obtenidos para la presión se presentan , para las tres isothermas citadas , en la tabla 4.4 siendo comparados con los valores experimentales en la figura 4.3 . En la zona de bajas densidades la concordancia es excelente. Al aumentar la densidad y acercarnos a la crítica (0.314 g/cc) las desviaciones de la isoterma de 126 K son importantes y parece que para este orden de densidades existen pequeñas diferencias incluso en la isoterma de 190 K. A altas densidades los resultados son muy satisfactorios en las tres isothermas.

No es sin embargo la presión la magnitud idónea para comparar resultados teóricos y experimentales por dos razones : Por una parte , para temperaturas del orden o superiores a la crítica experimental , el elevado valor de la presión incluso a densidades moderadas , hace imposible una escala razonable para representar gráficamente los resultados más allá de una densidad ligeramente superior al valor crítico. Pero es que además , la pendiente de las isothermas es tan elevada que las comparaciones pueden llamar a engaño. La razón es que , en el estado actual de los conocimientos de los fluidos , al comparar numéricamente los valores experimentales y teóricos de la presión - fijados  $\rho$  y  $T$  - las diferencias son elevadas pero si lo que fijamos es  $T$  y  $p$  las desviaciones entre densidad teórica y experimental son muy pequeñas. La utilización del factor de compresibilidad elimina estos inconvenientes , pues su variación con la densidad no es tan brusca , sus valores son números pequeños y además tiene otra ventaja fundamental : In-

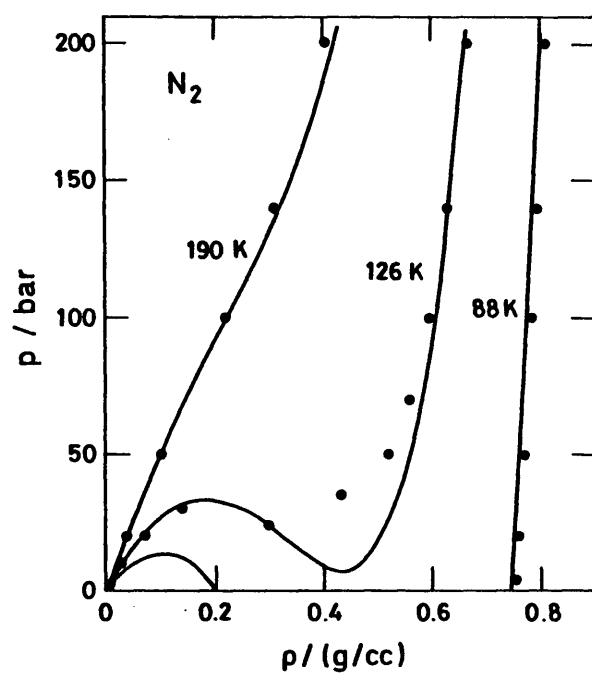


FIG. 4.3



TABLA 4.4 - PRESION Y FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DEL N<sub>2</sub>

T = 88 K			T = 126 K			T = 190 K		
$\rho$ /(g/cc)	p/bar	z	$\rho$ /(g/cc)	p/bar	z	$\rho$ /(g/cc)	p/bar	z
0.10	13.2	0.508	0.10	27.0	0.723	0.15	70.9	0.838
0.30	-41.5	-0.530	0.20	33.5	0.447	0.25	108	0.771
0.50	-158	-1.212	0.30	23.6	0.211	0.35	154	0.778
0.70	-93	-0.511	0.40	10.2	0.068	0.45	231	0.911
0.75	21.0	0.107	0.50	18.6	0.099	0.55	385	1.243
0.77	86.1	0.428	0.60	94.4	0.421	0.65	689	1.879
0.80	209	1.00	0.70	315	1.204	0.75	1260	2.975
0.84	432	1.97	0.80	810	2.71	0.85	2280	4.76
0.87	652	2.87	0.90	1800	5.34			
0.90	928	3.95						

dica de forma muy intuitiva la desviación del sistema de la idealidad.

La figura 4.4 presenta nuestros resultados del factor de compresibilidad para las tres isothermas representativas. Se confirman las informaciones suministradas por la figura anterior con pequeñas matizaciones. La isoterma de 190 K está predicha correctamente en todo el intervalo de densidad por lo que las pequeñas diferencias de la presión a densidades moderadas no aumentan al hacerlo la densidad. La isoterma de 126 K está correctamente descrita por nuestra teoría a altas densidades. En torno a la densidad crítica, como es de esperar, las diferencias son marcadas y a bajas densidades puede apreciarse una ligerísima pero visible desviación que se había reflejado en la figura 4.2 pero no en la 4.3. Finalmente, la comparación entre experimento y teoría en el caso de la isoterma de 88 K se confirma como muy satisfactoria para todas las densidades de trabajo.

En la figura 4.5 se representan los factores de compresibilidad de nuestra teoría, la de Boublik para cuerpos convexos<sup>15</sup> y la teoría original de Barker y Henderson en primer orden de perturbación (BH1)<sup>12</sup>. Los valores de ésta última han sido calculados por nosotros por diferenciación numérica de  $A$  utilizando la función de correlación par obtenida por el método de Perram<sup>54</sup> y la ecuación de estado de esferas duras propuesta por Carnahan y Starling<sup>19</sup>.



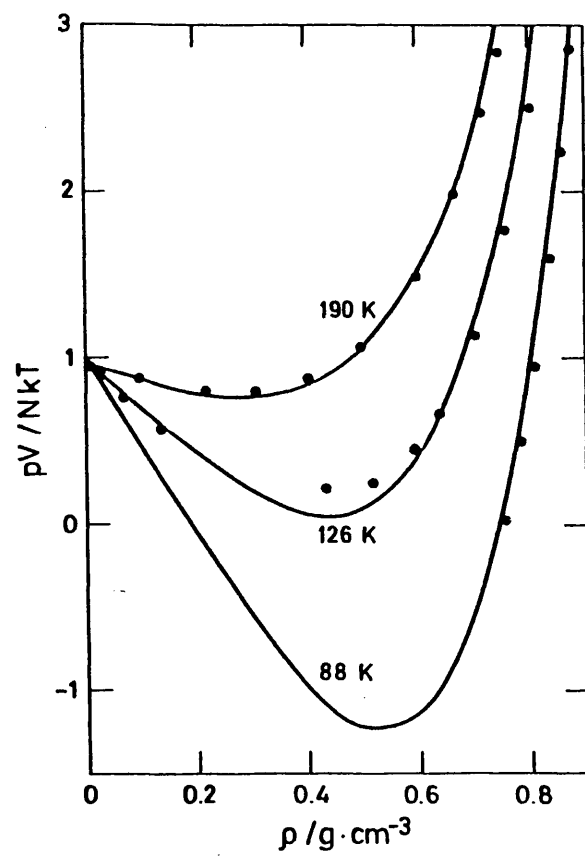


FIG. 4.4

El rango de densidades utilizadas va desde un valor moderado (0.4 g/cc) hasta muy altas (0.9 g/cc). Es evidente que la teoría de Boublik falla a altas densidades mientras que , aunque - a densidades moderadas sus valores son de la misma calidad que la de las otras teorías , tiene el inconveniente de presentar un hábito claramente diferente del que siguen los datos experimentales. Los resultados de la teoría BH1 son demasiado altos cuando el empaquetamiento molecular es grande mientras nuestra teoría predice resultados próximos a los experimentales. La diferencia de comportamiento teórico es tanto más apreciable cuanto más baja es la temperatura.

En la zona crítica la comparación es favorable a la teoría BH1 pero dado que sistemáticamente da los resultados por exceso no es significativo este resultado en una zona en que el hecho de trabajar con tan sólo un término de perturbación baja la presión teórica respecto a otro tratamiento con términos sucesivos. De todos modos y aunque nuestros resultados son claramente incorrectos en esta zona , ofrecen un hábito similar al de los valores experimentales. En consecuencia puede sugerirse que nuestra teoría - aún padeciendo de los mismos defectos que la de Barker y Henderson en orden a ser incapaz de predecir correctamente el comportamiento en la zona crítica - parece tratar de forma más adecuada los efectos asociados al empaquetamiento molecular de la fase líquida lo que - sería consecuencia del tratamiento adecuado de la geometría molecular.

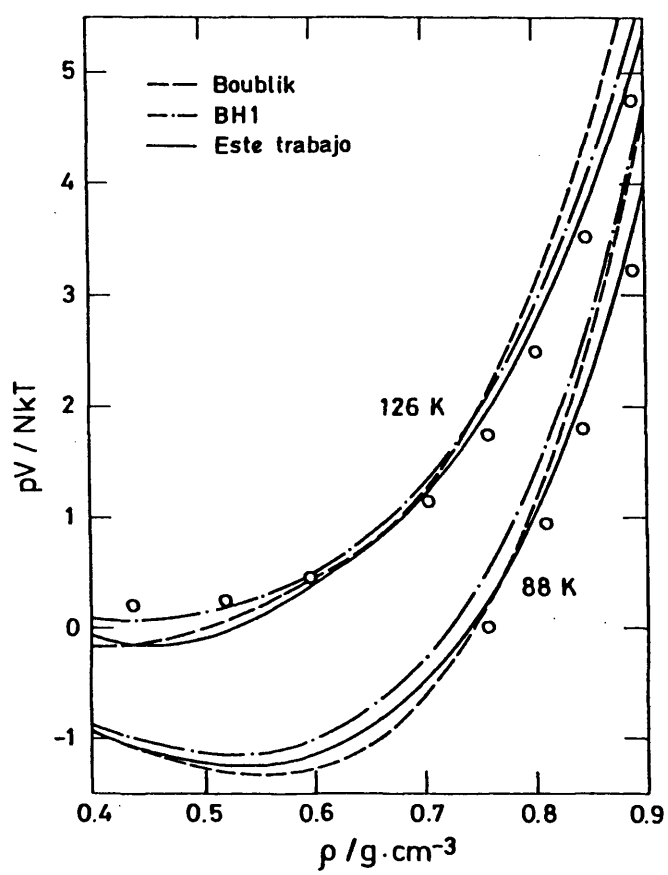


FIG. 4.5

#### 4.2.2 Curva de equilibrio líquido-vapor

Para el cálculo de las densidades de coexistencia a cada temperatura se han utilizado dos procedimientos. El primero de ellos está basado en que la función de Gibbs debe ser igual en las dos fases. Por tanto, representando los valores de  $G/NkT$  a cada densidad frente a la presión se obtienen dos curvas que se cortan en un punto en el que tanto  $G/NkT$  como  $p$  tienen iguales valores. Se cumplen entonces en ese punto las condiciones de equilibrio de fases. La presión de equilibrio y las densidades de coexistencia pueden interpolarse de las curvas con tanta precisión como se desee (para detalles del método consultar por ejemplo el trabajo de J. Ramón Rodríguez y V. Pérez Villar<sup>55</sup>). El valor de  $G/NkT$  viene dado por la relación termodinámica

$$\frac{G}{NkT} = \frac{A}{NkT} + \frac{pV}{NkT} \quad (4.20)$$

con lo que el cálculo de  $A$  requiere la utilización del valor de  $A_{ideal}$  expresado por (4.6). El resultado del método aparece representado en la figura 4.6 donde la línea de trazos es el valor de  $G/NkT$  a lo largo de la curva de coexistencia. Cuando la temperatura es muy próxima a la crítica teórica las dos curvas correspondientes a  $G_{liq}$  y  $G_{vap}$  tienen pendientes muy parecidas y este método requiere una gran minuciosidad por lo que es preferible utilizar otro procedimiento que describiremos a continuación antes de estudiar los resultados para las densidades de coexistencia.

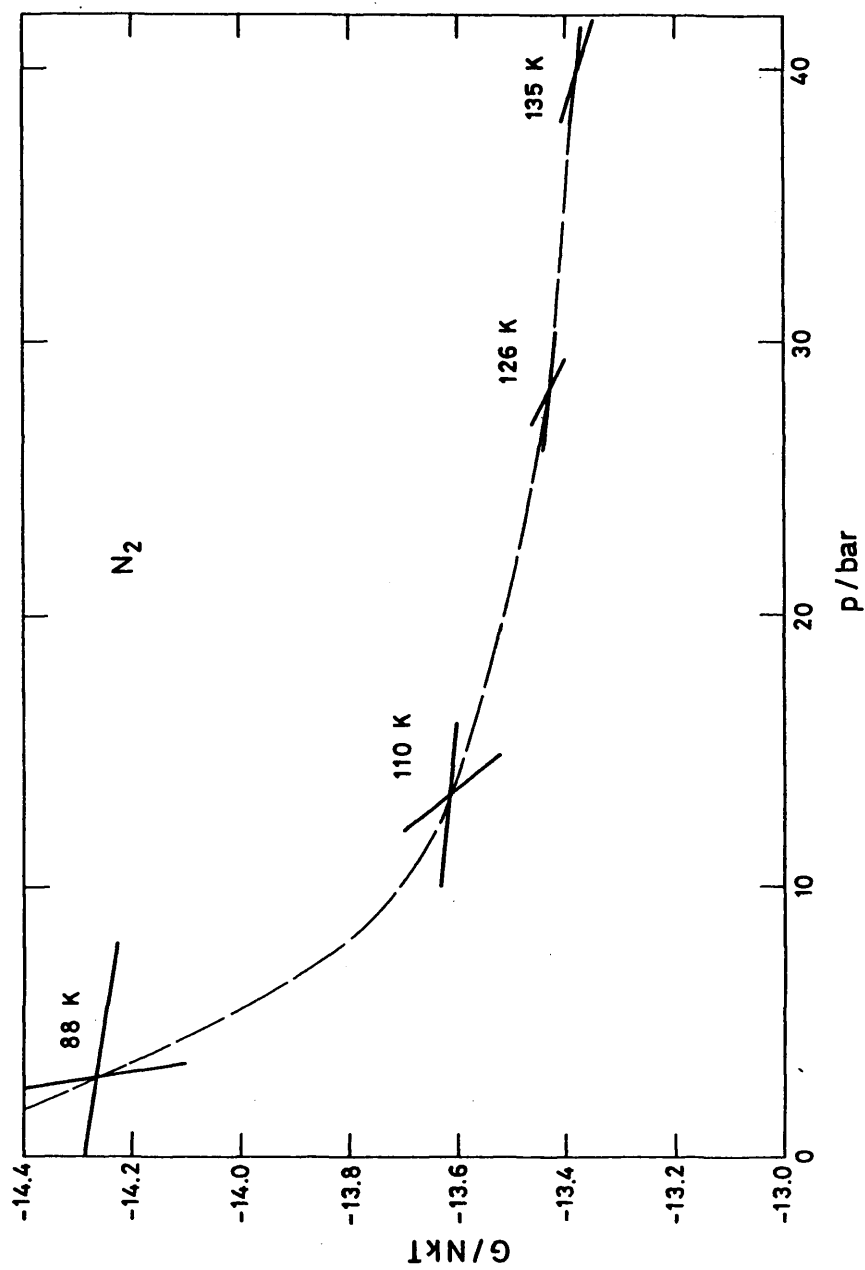


FIG. 4.6

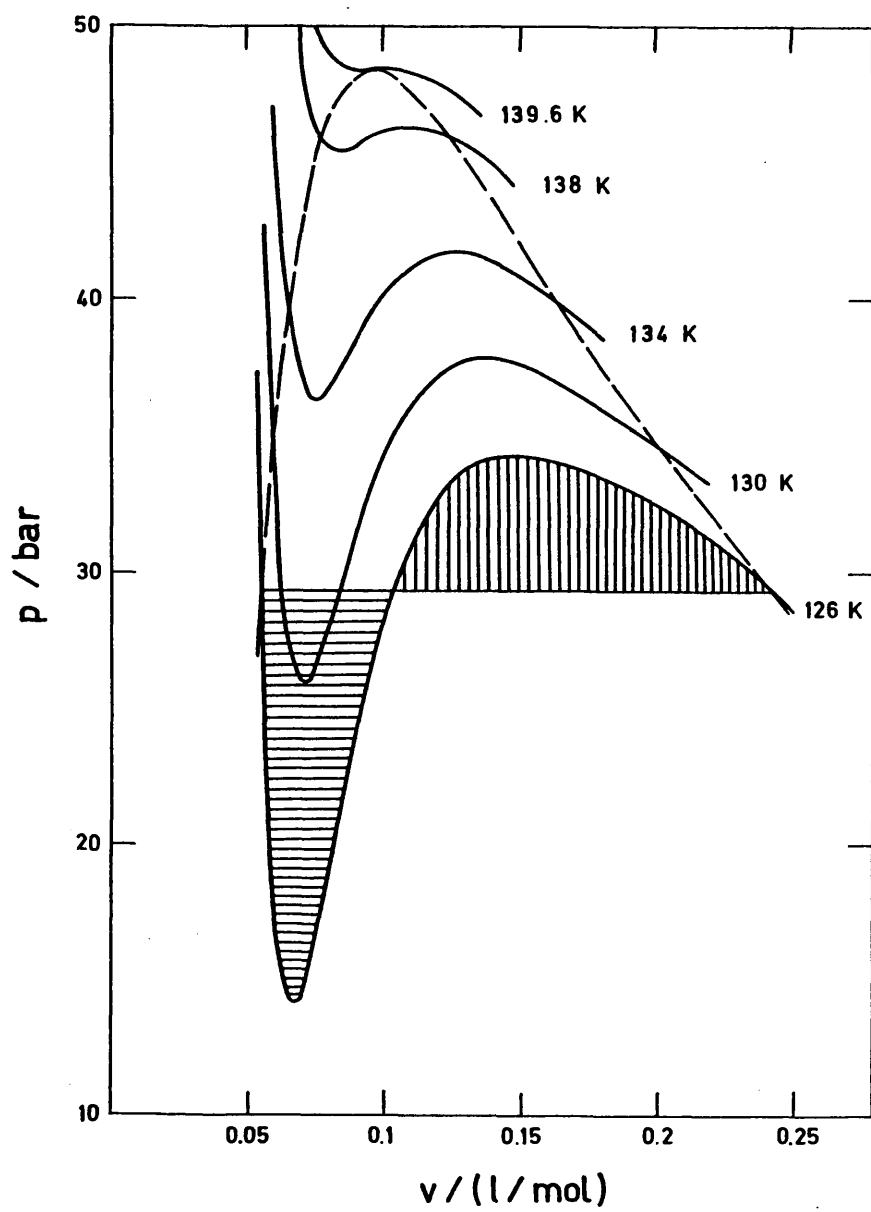


FIG. 4.7



El método de Van der Waals ha sido utilizado ampliamente y consiste en suponer que la presión de coexistencia es aquella que deja áreas iguales por encima y por debajo en un diagrama p-V. Su aplicación a nuestro caso , cuando se utiliza la ecuación de Nezbeda para el sistema de referencia , puede observarse en la figura 4.7 . Esta representación ofrece además una visión clara de la zona crítica habiéndose señalado la curva de equilibrio líquido-vapor. El principal inconveniente de su utilización es que las densidades y la presión de equilibrio líquido-vapor no pueden ser conocidas - con un razonable costo de tiempo de computación - con la misma precisión que en el caso anterior cuando la temperatura es baja ya que la zona de vapor presenta un mínimo muy acusado. No obstante , para la exactitud requerida habitualmente el procedimiento es útil y no requiere el cálculo de  $A_{ideal}$ .

Las densidades de coexistencia teóricas - utilizando la ecuación de Boublik - aparecen en la figura 4.8 junto con - las experimentales siendo ambas comparadas con las obtenidas con la ecuación de Nezbeda en la tabla 4.5 . Es evidente que las dos ecuaciones del sistema de referencia conducen en este caso a resultados similares . En conjunto , puede afirmarse que la teoría prece con bastante aproximación las densidades de coexistencia a temperaturas distantes de la crítica experimental. Cuando la temperatura está próxima al valor crítico hay importantes desviaciones - que conducen a que el resultado teórico de la temperatura crítica sea bastante superior del experimental. Como las desviaciones -

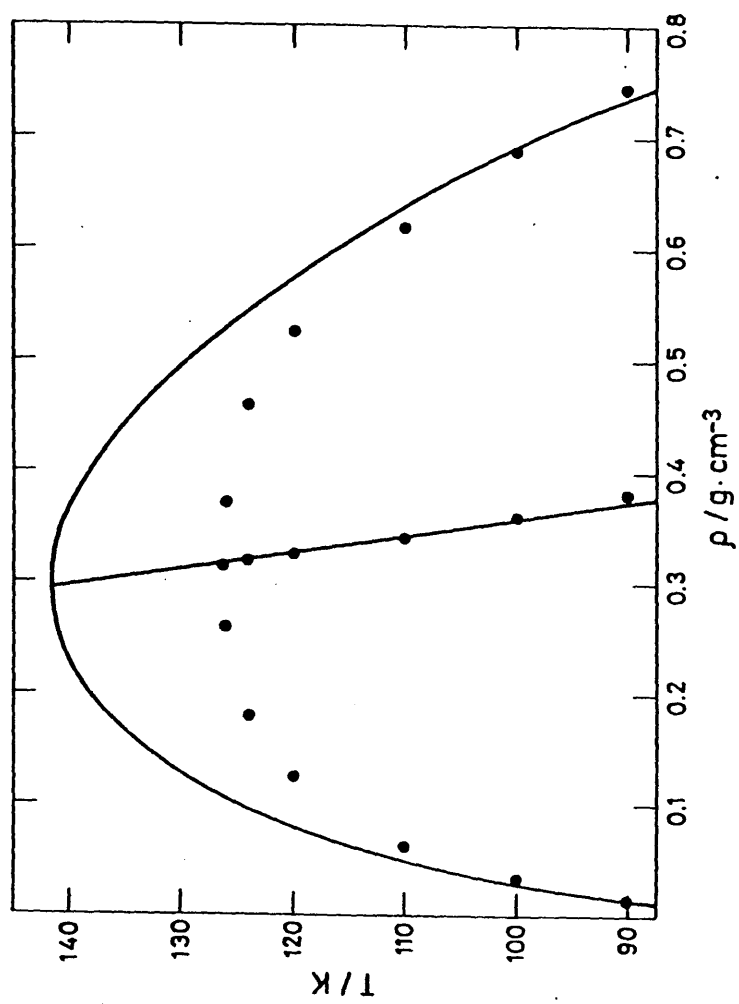


FIG. 4.8

TABLA 4.5 - PRESION Y DENSIDADES DE COEXISTENCIA DEL N<sub>2</sub>

T/K	p / bar			$\rho_{liq}/(g \cdot cm^{-3})$			$\rho_{vapor}/(g \cdot cm^{-3})$			
	Ec	Boubl	Ec Nezb	Expermtl	Boublik	Nezbada	Exptl	Boublik	Nezbada	Exptl
90	3.5		4.0	3.61	0.735	0.72	0.746	0.014	0.019	0.015
110	13.3		14.0	14.67	0.639	0.61	0.620	0.049	0.054	0.062
126	28.2		29.4	33.67	0.524	0.50	0.372	0.108	0.115	0.259
135	39.7		41.4	---	0.439	0.41	---	0.168	0.183	---
141	48.8		--	---	0.336	--	---	0.257	---	---

en densidad son igualmente importantes tanto en la rama líquida como en la de vapor las magnitudes críticas correspondientes , calculada y experimental , son bastante coincidentes.

A bajas temperaturas , el hecho de que las densidades de coexistencia estén correctamente predichas conduce a la misma calidad de resultados en la presión puesto que las densidades - corresponden a zonas del diagrama (muy altas para la fase líquida y muy bajas para la de vapor) en que nuestra teoría es muy - exacta. Al aumentar la temperatura las discrepancias en la densidad aumentan al tiempo que nos acercamos a la zona en que nuestra teoría predice incorrectamente la presión. Es así probablemente casual que los valores teóricos de la presión de equilibrio concuerden aceptablemente con los experimentales hasta la isoterma crítica por el efecto contrapuesto de dos fuentes de discrepancia. Obviamente , la presión crítica es muy elevada por serlo también la temperatura. El comportamiento general de la presión de vapor puede observarse en la figura 4.9 en que se representa  $p_{\text{vapor}}$  frente a  $1/T$ . En el intervalo en que hemos hecho los cálculos , la representación de - los resultados teóricos es prácticamente una línea recta mientras los experimentales presentan una muy suave curvatura en las proximidades del punto crítico. Las pendiente de ambas rectas son muy - parecidas pero como la presión crítica es muy superior a la experimental nuestra recta se prolonga más allá de lo que lo hacen los - datos experimentales. El ángulo dibujado al final de los resulta- dos teóricos y experimentales indica la localización del punto crí

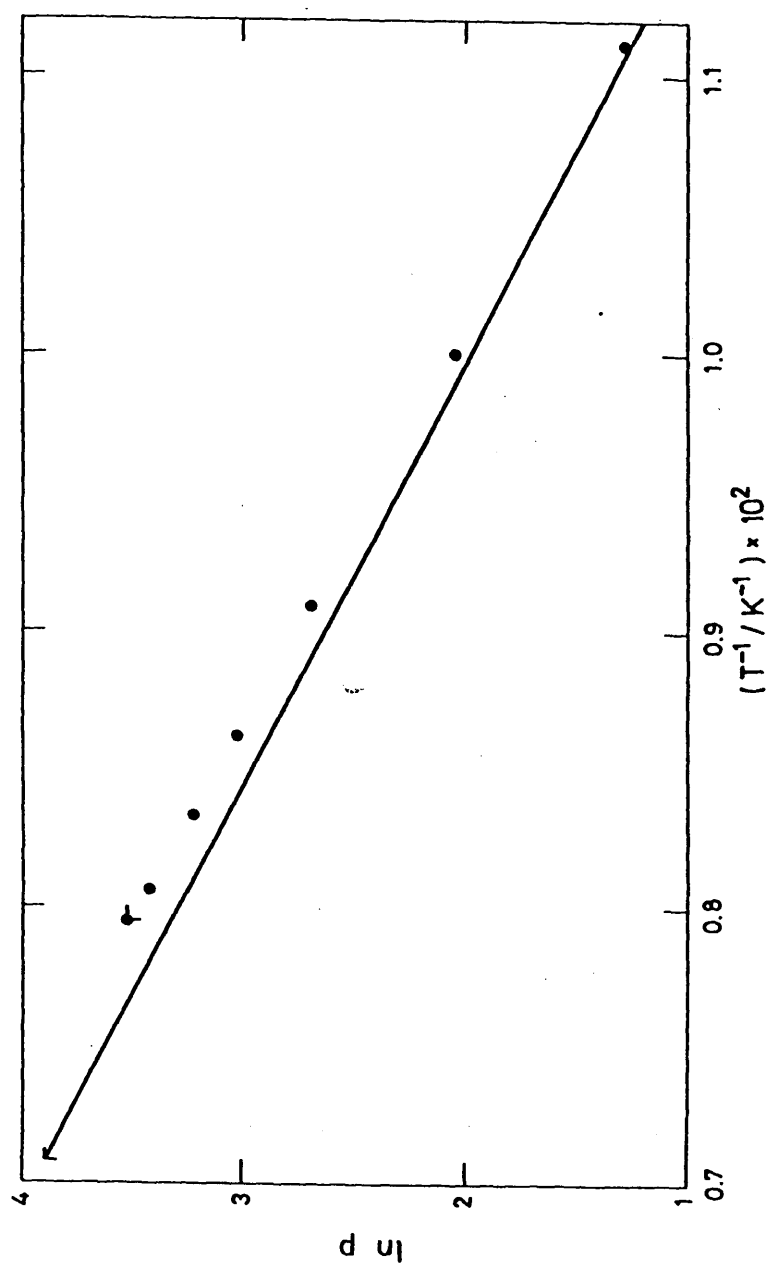


FIG. 4.9

tico.

El examen de los valores calculados para las magnitudes críticas puede aclarar definitivamente algunos puntos que interesa resolver. En la tabla 4.6 se dan los resultados de las magnitudes críticas para nuestra teoría con las dos ecuaciones de estado del sistema de referencia utilizadas , la de Boublik y la de Nezbeda. Asimismo se escriben los resultados calculados por nosotros de la teoría de Barker y Henderson en primer orden de perturbación - BH1 - , los dados en el trabajo original para el segundo orden de perturbación de esta teoría - BH2 - y los valores experimentales correspondientes. La gran similitud entre nuestros resultados y los de BH1 indican claramente que en esta zona en que los efectos de empaquetamiento no son tan grandes la anisotropía molecular tiene escasa influencia y las dos teorías son prácticamente equivalentes. Sin embargo las diferencias de ambos resultados con los de BH2 junto con la concordancia de éstos con los experimentales indican claramente que nuestra teoría necesita un segundo tér-

TABLA 4.6 - MAGNITUDES CRITICAS

	Nezbeda	Boublik	BH1	BH2	Expt1
p/bar	48.4	49.7	52.2	44	34.00
$\rho/(g/cc)$	0.290	0.295	0.295	0.295	0.314
T/K	139.5	141.6	139.6	134	126.2

mino de perturbación para predecir satisfactoriamente el comportamiento en la zona crítica.

Las conclusiones que se pueden extraer entonces del estudio realizado de la ecuación de estado señalan que nuestra teoría se comporta de modo global como lo hace la de Barker y Henderson por lo cual en determinadas condiciones - zona crítica y de forma menos clara a bajas densidades - es necesario el cálculo en segundo orden de aproximación. Sin embargo, el tratamiento dado a las fuerzas repulsivas mediante la introducción de la anisotropía molecular permite mejorar ligeramente los resultados en la zona de altas densidades.

#### 4.3 ENTROPIA Y ENERGÍA INTERNA

La otra variable, aparte del volumen, para la que debe estudiarse cómo varía la energía Helmholtz es la temperatura. La magnitud termodinámica que representa esta variación es la entropía, estando ambas relacionadas por la siguiente expresión

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (4.21)$$

que se transforma en otra más apropiada para nuestros cálculos

$$\frac{S - S_{ideal}}{Nk} = - \left[ \frac{A - A_{ideal}}{NkT} + T \frac{\partial (A - A_{ideal})/NkT}{\partial T} \right] \quad (4.22)$$

Los resultados para esta magnitud se han obtenido mediante derivación numérica por el método de Lagrange de tres puntos<sup>49</sup> utilizando

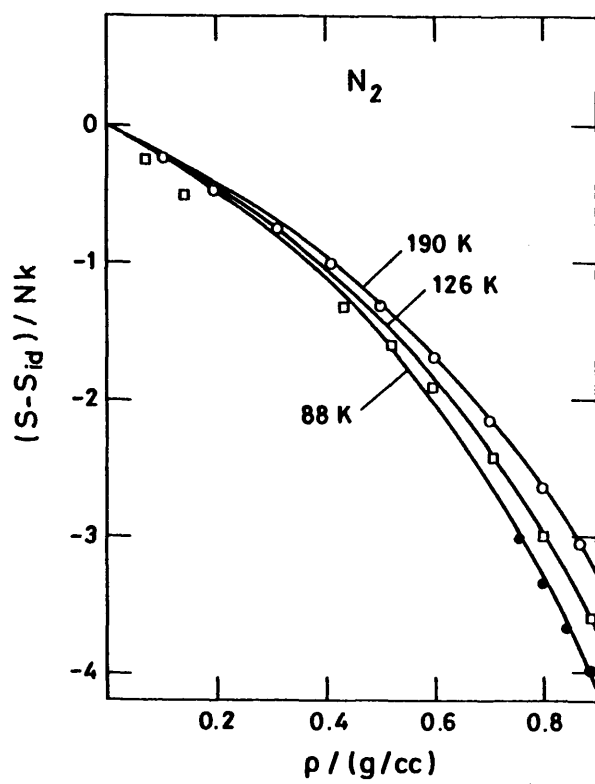


FIG. 4.10



do un intervalo de  $\Delta T = 1 \text{ K}$ .

Los valores teóricos a las tres temperaturas de trabajo - tabla 4.7 - se han representado en la figura 4.10 junto con los datos experimentales tomados del trabajo ya citado de Jacobsen y Stewart. Las entropías calculadas confirman la buena capacidad de predicción de nuestra teoría a altas densidades y la necesidad del segundo término de perturbación en la zona crítica. Hay un hecho sin embargo que merece comentarse : La entropía parece ser más sensible a los errores a bajas densidades de lo que es la presión. De esta forma se confirma la necesidad del segundo término de perturbación también a bajas densidades cuando la temperatura es próxima a la crítica - nótese que los resultados de la isoterma de 190 K son en general buenos con discrepancias en la zona de densidad 0.2 - 0.4 g/cc mientras que en la isoterma de 126 K las desviaciones son más importantes y abarcan un rango de densidades más amplio (hasta unos 0.6 g/cc).

La última magnitud que calcularemos es la energía interna del sistema a través de la relación

$$\frac{U - U_{ideal}}{NkT} = \frac{A - A_{ideal}}{NkT} + \frac{S - S_{ideal}}{Nk} \quad (4.23)$$

Los resultados numéricos que aparecen en la tabla 4.7 junto con los de la entropía, reflejan un comportamiento similar al de la energía Helmholtz : A temperaturas superiores a la crítica, teoría y experiencia proporcionan valores muy similares ; la región crítica

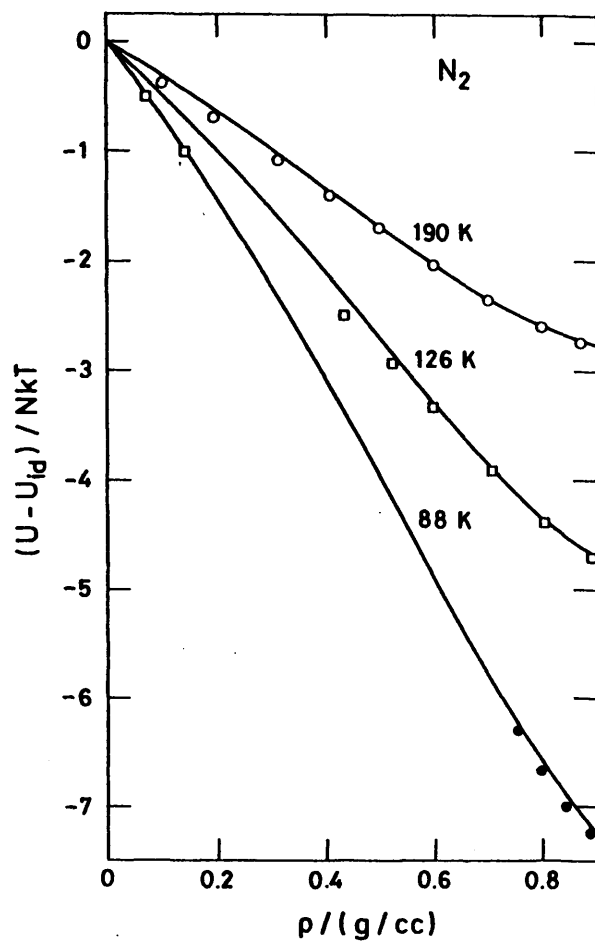


FIG. 4.11

TABLA 4.7 - ENTROPIA Y ENERGIA INTERNA DEL  $N_2$ 

88 K			126 K			190 K		
$\rho/(g/cc)$	$\frac{S-S_{id}}{Nk}$	$\frac{U-U_{id}}{NkT}$	$\rho/(g/cc)$	$\frac{S-S_{id}}{Nk}$	$\frac{U-U_{id}}{NkT}$	$\rho/(g/cc)$	$\frac{S-S_{id}}{Nk}$	$\frac{U-U_{id}}{NkT}$
0.10	-0.21	-0.69	0.10	-0.20	-0.47	0.15	-0.30	-0.47
0.20	-0.46	-1.44	0.20	-0.44	-0.99	0.25	-0.53	-0.80
0.30	-0.76	-2.25	0.30	-0.71	-1.53	0.35	-0.80	-1.15
0.40	-1.10	-3.10	0.40	-1.03	-2.10	0.45	-1.12	-1.51
0.50	-1.52	-3.98	0.50	-1.41	-2.69	0.55	-1.48	-1.86
0.60	-2.01	-4.88	0.60	-1.85	-3.28	0.65	-1.89	-2.19
0.70	-2.59	-5.76	0.70	-2.37	-3.83	0.75	-2.38	-2.48
0.80	3.29	6.57	0.80	2.98	4.32	0.85	2.94	2.69
0.90	4.13	7.25	0.90	3.69	4.70			

ca es causa de nuevas desviaciones en la isotema de 126 K mientras a esta temperatura los resultados son de gran calidad si la densidad es alta y , finalmente , en la zona de bajas temperaturas hay ligeras discrepancias aunque ambas curvas tienen el mismo hábito - (lógicamente ya que la derivada de  $U$  con respecto a la densidad es tá relacionada con la presión).

Terminaremos este capítulo comparando los resultados de nuestra teoría para estas dos magnitudes con los de la teoría de Boublik para cuerpos convexos (figuras 4.12 y 4.13). En con junto puede señalarse la superioridad de nuestros valores en todas las condiciones y magnitudes estudiadas - se incluyen también los resultados para el factor de compresibilidad comentados anteriormente - excepto para la energía interna a 88 K en que ambas teorías son de similar calidad. Como el desarrollo teórico es análogo en las dos , la explicación de este resultado sólo puede ser expli cado porque el modelo de Boublik sea inadecuado , lo cual no parece ser razón lógica en este caso , o bien porque la aplicación de las expresiones encontradas introduce nuevos errores. A este respecto debe señalarse que Boublik utiliza una ecuación semiempírica para la función de distribución de su sistema de referencia.

El estudio de la entropía y de la energía interna - del sistema no aporta mucha información que no conociéramos a par tir de la ecuación de estado. Unicamente resaltaremos el poner a descubierto que los errores a bajas densidades hacen necesario tam

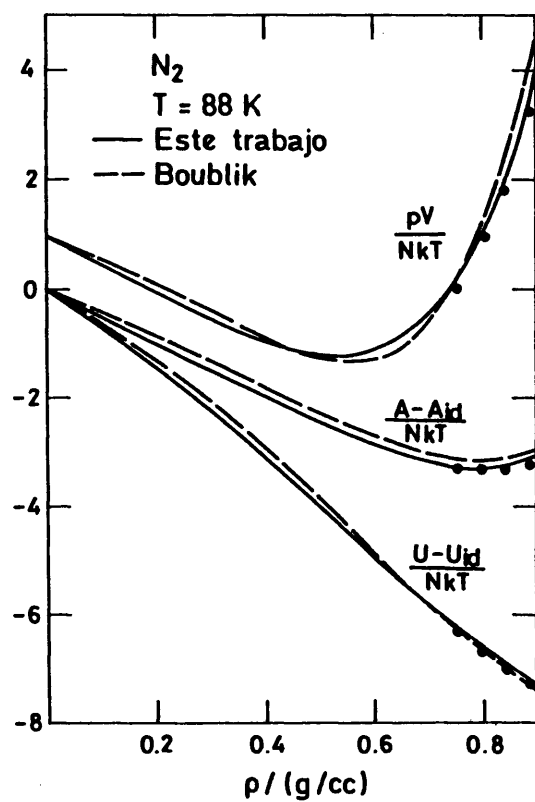


FIG. 4.12

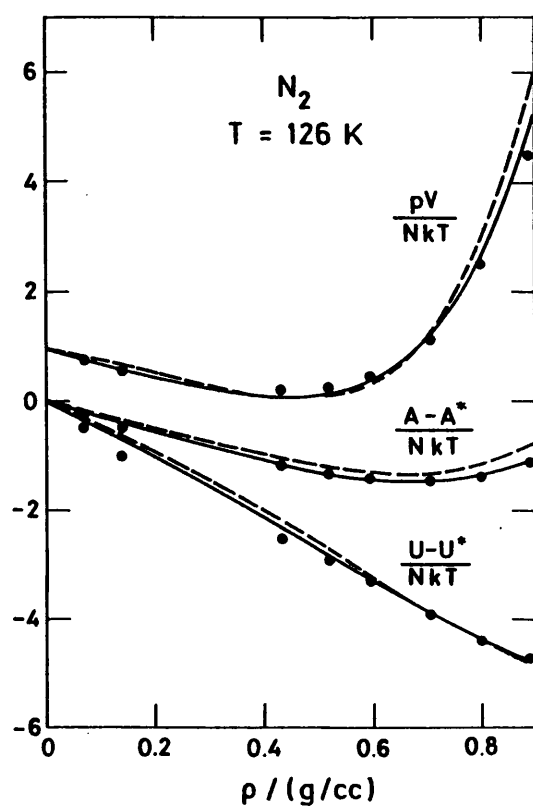


FIG. 4.13

bién el uso del segundo término de perturbación. Es de notar asimismo que precisamente la ausencia de información adicional con estas propiedades es un dato a favor de la teoría pues revela la -- gran consistencia termodinámica de los resultados.

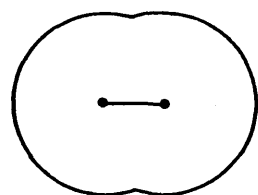
## CAPITULO V

### PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE OTRAS MOLECULAS DIATOMICAS

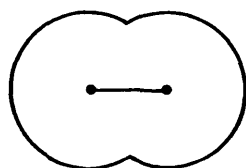
#### 5.1 INTRODUCCION

El capítulo anterior demostró la aplicabilidad de nuestra teoría mostrando que cuando se utiliza en sistemas cuasi-esféricos los resultados son de igual o superior calidad que las teorías de flúidos monoatómicos. Es evidente que la verdadera prueba que debe superar es el tratamiento de sistemas con marcada anisotropía molecular. Hemos empezado por las moléculas más sencillas, esto es, moléculas diatómicas homonucleares: los halógenos. En la figura 5.1 hemos representado a escala la forma y tamaño de estas moléculas - determinados por los valores de  $\sigma_{xx}$  y  $L^* = 1/\sigma_{xx}$  propuestos en la bibliografía<sup>27</sup> - comparados entre sí y con las moléculas de nitrógeno y un modelo de dos centros de interacción propuesto para representar las interacciones intermoleculares del  $\text{CO}_2$  líquido. Puede apreciarse claramente el aumento progresivo del ta

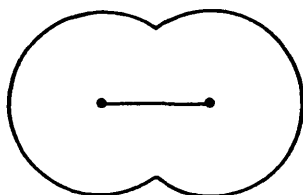




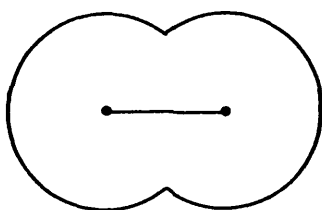
$\text{N}_2 (L^* = 0.329)$



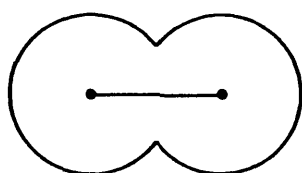
$\text{F}_2 (L^* = 0.550)$



$\text{Cl}_2 (L^* = 0.608)$



$\text{Br}_2 (L^* = 0.63)$



$\text{CO}_2 (L^* = 0.793)$

FIG. 5.1

maño molecular así como de la anisotropía de los halógenos al aumentar el peso molecular. Además, el conjunto de los modelos utilizados para las cinco moléculas representan una amplia gama de posibilidades en la anisotropía molecular. Es posible entonces hacer un doble estudio simultáneo: Por una parte puede comprobarse la validez de la teoría al aplicarla a modelos abstractos y compararla con los datos de simulación disponibles mientras por otro lado estos mismos cálculos pueden servir para comparar con las propiedades termodinámicas del sistema real correspondiente. Presentaremos estos resultados de forma separada ocupándose la sección 5.2 del estudio de los modelos abstractos mientras la sección 5.3 está dedicada a las propiedades termodinámicas de los halógenos - que a temperatura ambiente se encuentran en fase fluída, esto es,  $F_2$ ,  $Cl_2$  y  $Br_2$ .

Finalmente en la sección 5.4 se calcularán las propiedades termodinámicas del  $CO_2$  mediante el modelo diatómico, es decir, suponiendo la molécula compuesta por dos centros de interacción idénticos.

## 5.2 VARIACION DE LAS PROPIEDADES CON LA ANISOTROPIA MOLECULAR

En 1977 Singer y col.<sup>27</sup> publicaron un trabajo en el que utilizaron el método de dinámica molecular para simular el comportamiento de moléculas interaccionando mediante el potencial ISM con dos centros idénticos y cuyas distancias reducidas,  $L^*$ ,

tueran 0.505 , 0.608 , 0.630 , y 0.793 que pueden representar respectivamente a flúor , cloro , bromo y anhídrido carbónico. Estos valores cubren , junto con el modelo de la molécula de nitrógeno tratada en el capítulo anterior cuya  $L^*$  es 0.329 , todo el espectro de distancias reducidas entre 0 y 1. Hemos utilizado nuestra teoría para calcular la presión reducida de cada modelo a las densidades de trabajo utilizadas en simulación. El resultado se presenta en las figuras 5.2-5.5 donde los valores teóricos vienen señalados por la línea continua y los puntos son los datos pseudoexperimentales. Cada isócora de estas figuras está etiquetada con el valor correspondiente de la densidad reducida en la misma forma a como hicimos en el caso del nitrógeno. Asimismo el método de cálculo es idéntico al del caso anterior.

El conjunto de valores proporcionados por la teoría para la presión reducida permiten afirmar la validez general de ésta dentro del rango de densidades empleadas cualquiera que sea la distancia reducida del modelo. A este respecto es necesario señalar que las isócoras superiores de todas las gráficas corresponden , excepto en el caso del modelo de  $L^*=0.608$  que simula el  $\text{Cl}_2$  , a valores físicamente inalcanzables para los sistemas que pretenden representar. Así pues , el conjunto de densidades utilizadas van desde altas densidades hasta superar el límite de densidades líquidas. Las conclusiones de este estudio no son válidas por tanto para densidades bajas e intermedias. Asimismo las temperaturas corresponden en general a la zona por debajo del valor crítico. Se

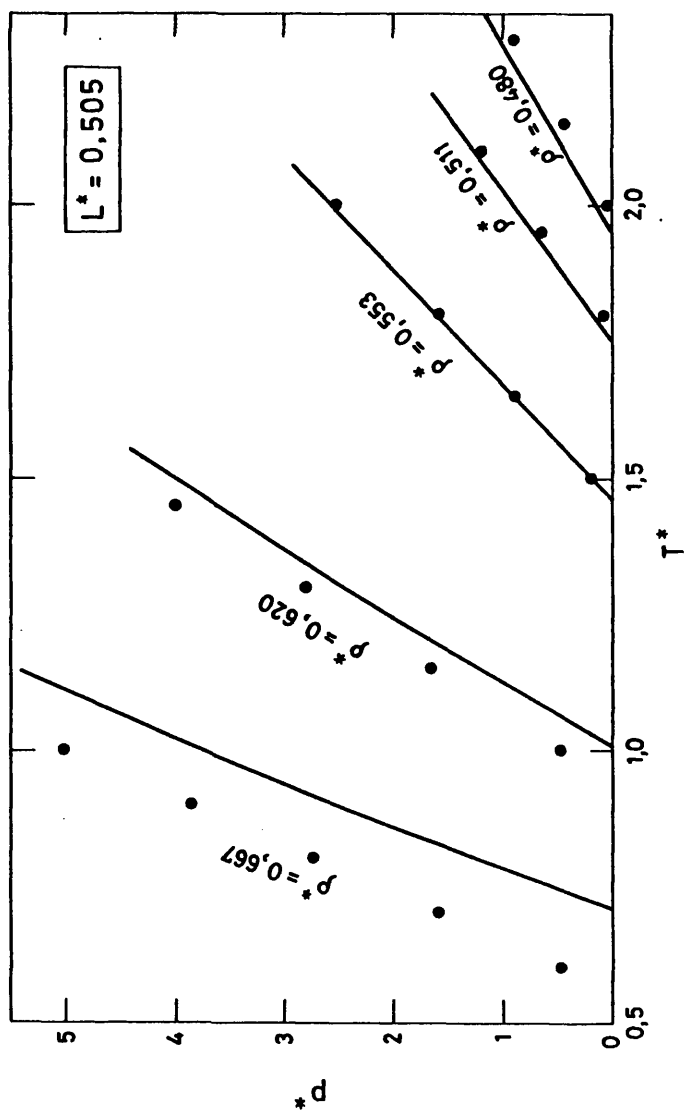


FIG. 5.2

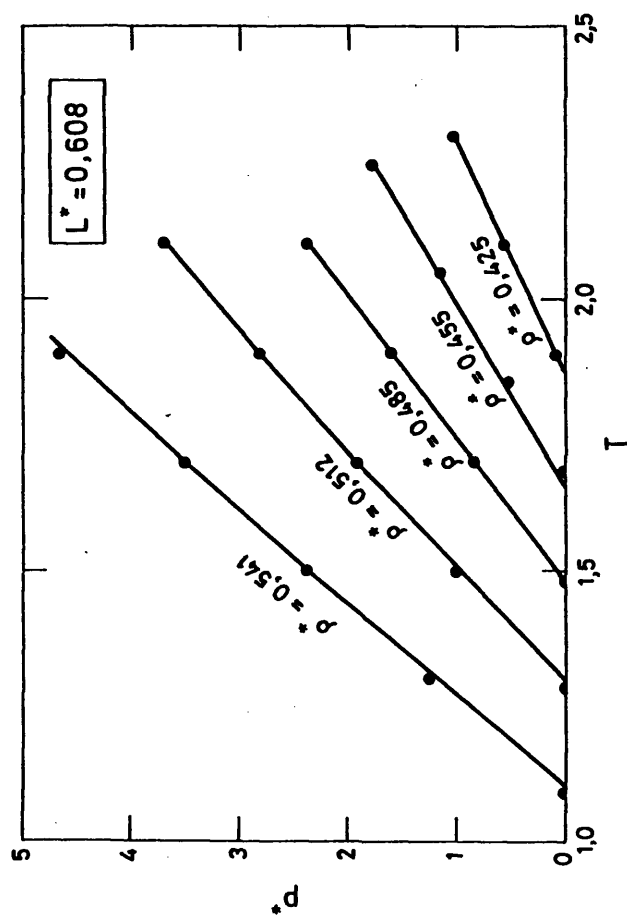


FIG. 5.3

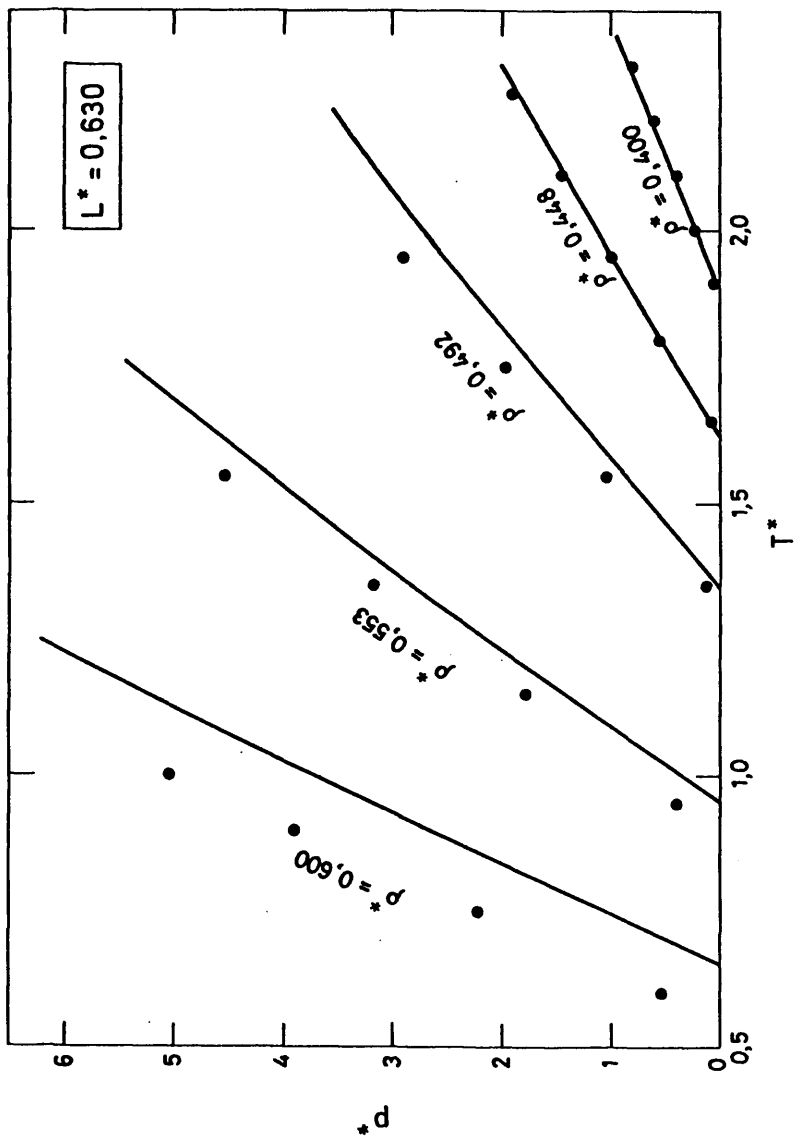


FIG. 5.4

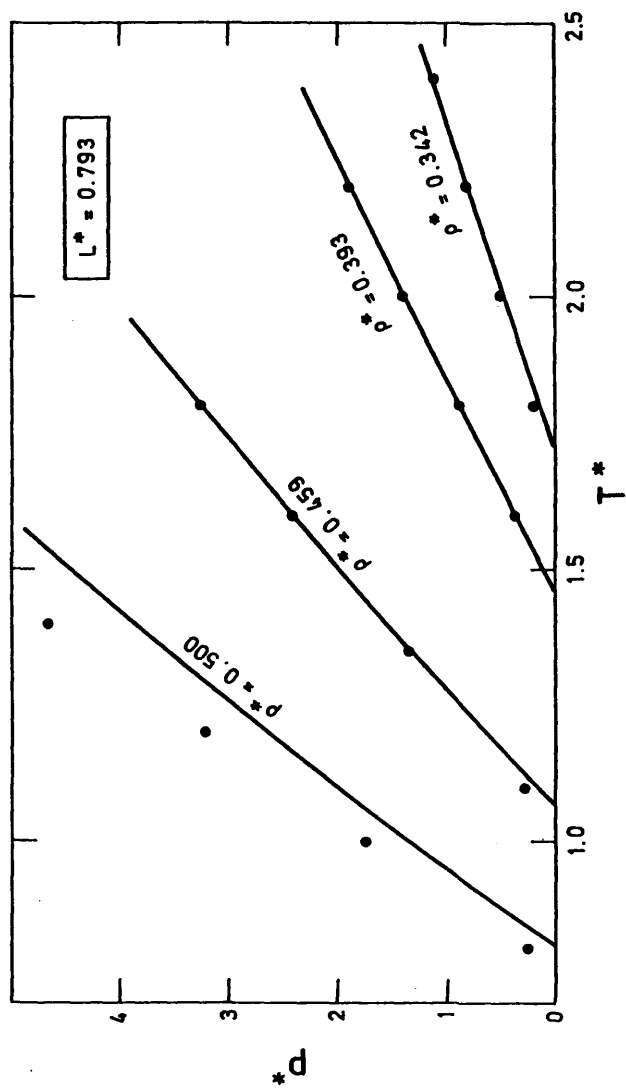


FIG. 5.5

trata por tanto de un trabajo sobre el comportamiento de estos sistemas en fase líquida.

Los resultados obtenidos que aparecen listados en las tablas 5.1 - 5.4 indican claramente que la teoría subestima notablemente la presión en las isócoras superiores. Si eliminamos de nuestro análisis las isócoras sin significado físico, entonces las diferencias entre teoría y experimento no son grandes. El ligero aumento de estas discrepancias con la temperatura es probablemente debido a que los datos de simulación fueron ajustados por sus autores a una recta mientras que sus propias figuras señalan pequeñas curvaturas de las isócoras. Las diferencias no son significativas cuantitativamente pero podrían inducir al error de pensar en un empeoramiento de la calidad de los resultados al aumentar la temperatura que estimamos es debida al ajuste mencionado.

A las densidades intermedias y bajas de nuestro trabajo la concordancia es extraordinaria en todos los modelos utilizados. En general la teoría subestima los resultados a altas densidades y cuando esta magnitud disminuye los valores teóricos y los experimentales se acercan notablemente e incluso en algún caso (el modelo de  $L^*=0.505$  que representa al  $F_2$ ) para las isócoras inferiores el valor teórico de la presión pasa a ser superior al "experimental".

En cuanto a la variación con la temperatura dentro



TABLA 5.1 - PRESION REDUCIDA PARA EL MODELO  $L^* = 0.505$ 

$p^*$	$T^*$	$p_o^*$	$p_1^*$	$p^*$	$T^*(p^*=0)$
0.480	1.90	6.333	-6.477	-0.144	1.948
	2.00	6.610	-6.456	0.154	
	2.10	6.885	-6.437	0.448	
	2.20	7.157	-6.419	0.738	
	2.30	7.426	-6.401	1.025	
0.511	1.75	7.310	-7.312	-0.002	1.751
	1.85	7.653	-7.286	0.368	
	1.95	7.992	-7.261	0.731	
	2.05	8.327	-7.238	1.089	
	2.15	8.658	-7.216	1.442	
0.553	1.45	8.379	-8.466	-0.087	1.467
	1.60	9.080	-8.411	0.669	
	1.75	9.763	-8.361	1.402	
	1.90	10.430	-8.316	2.114	
	2.05	11.082	-8.273	2.809	
0.620	0.90	9.211	-10.191	-0.980	1.010
	1.05	10.445	-10.089	0.355	
	1.20	11.627	-10.000	1.627	
	1.35	12.764	-9.921	2.843	
	1.50	13.861	-9.850	4.011	
	1.65	14.923	-9.787	5.136	
0.667	0.55	8.816	-11.055	-2.239	0.709
	0.70	10.772	-10.898	-0.126	
	0.85	12.607	-10.766	1.841	
	1.00	14.341	-10.654	3.687	
	1.15	15.989	-10.557	5.431	

TABLA 5.2 - PRESION REDUCIDA PARA EL MODELO  $L^* = 0.608$ 

$\rho$	$T^*$	$p_o^*$	$p_1^*$	$p^*$	$T^*(p^*=0)$
0.421	1.90	5.008	-4.911	0.097	1.859
	2.00	5.232	-4.896	0.335	
	2.10	5.453	-4.882	0.571	
	2.20	5.672	-4.868	0.804	
	2.30	5.889	-4.854	1.035	
0.455	1.65	5.709	-5.749	-0.040	1.663
	1.80	6.143	-5.717	0.426	
	1.95	6.569	-5.688	0.881	
	2.10	6.987	-5.660	1.327	
	2.25	7.398	-5.635	1.763	
0.485	1.50	6.586	-6.484	0.101	1.474
	1.65	7.129	-6.443	0.686	
	1.80	7.660	-6.406	1.255	
	1.95	8.181	-6.371	1.810	
	2.10	8.691	-6.339	2.352	
0.512	1.30	7.161	-7.154	0.007	1.299
	1.50	8.059	-7.085	0.974	
	1.70	8.926	-7.024	1.903	
	1.90	9.766	-6.969	2.797	
	2.10	10.582	-6.921	3.661	
0.541	1.10	7.785	-7.834	-0.048	1.092
	1.30	8.931	-7.744	1.187	
	1.50	10.028	-7.666	2.362	
	1.70	11.083	-7.598	3.485	
	1.90	12.102	-7.538	4.564	

TABLA 5.3 - PRESION REDUCIDA PARA EL MODELO  $L^* = 0.630$ 

$p^*$	$T^*$	$p_o^*$	$p_1^*$	$p^*$	$T^*(p^*=0)$
0.600	0.50	6.528	-8.830	-2.302	0.660
	0.80	9.681	-8.557	1.124	
	1.10	12.500	-8.363	4.137	
	1.40	15.073	-8.219	6.854	
	1.70	17.458	-8.109	9.349	
0.553	0.90	7.277	-8.004	-0.727	0.950
	1.15	8.904	-7.868	1.036	
	1.40	10.432	-7.758	2.674	
	1.65	11.878	-7.667	4.212	
	1.90	13.257	-7.590	5.668	
0.492	1.30	6.158	-6.643	-0.485	1.347
	1.50	6.937	-6.579	0.358	
	1.70	7.690	-6.523	1.167	
	1.90	8.420	-6.472	1.948	
	2.10	9.129	-6.427	2.702	
0.448	1.60	5.269	-5.564	-0.295	1.624
	1.75	5.683	-5.532	0.151	
	1.90	6.088	-5.503	0.586	
	2.05	6.487	-5.475	1.011	
	2.20	6.878	-5.450	1.428	
0.400	1.90	4.271	-4.421	-0.150	1.894
	2.00	4.463	-4.408	0.055	
	2.10	4.653	-4.395	0.259	
	2.20	4.842	-4.383	0.459	
	2.30	5.029	-4.371	0.658	

TABLA 5.4 - PRESION REDUCIDA PARA EL MODELO  $L^* = 0.793$ 

$\rho^*$	$T^*$	$p_o^*$	$p_1^*$	$p^*$	$T^*(p^*=0)$
0.342	1.50	2.826	-3.207	-0.382	1.718
	1.85	3.398	-3.169	0.229	
	2.20	3.950	-3.136	0.815	
	2.55	4.487	-3.107	1.380	
	2.90	5.010	-3.083	1.927	
0.393	1.30	3.815	-4.249	-0.434	1.461
	1.60	4.563	-4.192	0.371	
	1.90	5.282	-4.144	1.138	
	2.20	5.977	-4.102	1.875	
	2.50	6.651	-4.066	2.585	
0.459	1.00	5.283	-5.588	-0.305	1.063
	1.25	6.380	-5.500	0.880	
	1.50	7.424	-5.426	1.998	
	1.75	8.424	-5.363	3.061	
	2.00	9.386	-5.309	4.077	
0.500	0.70	5.530	-6.304	-0.769	0.807
	0.90	6.852	-6.192	0.660	
	1.10	8.097	-6.099	1.998	
	1.30	9.281	-6.021	3.260	
	1.50	10.415	-5.955	4.460	

de cada isócora , puede apreciarse como la tónica general es la - de que los resultados teóricos presentan el mismo hábito que los - de simulación. Aparte del efecto mencionado de que estos últimos están ajustados a una recta , merece citarse que únicamente a las densidades más bajas de los modelos del  $\text{Br}_2$  y  $\text{CO}_2$  puede apreciarse un ligerísimo cambio de comportamiento por lo que la curva de de la presión reducida teórica tiene una pendiente algo diferente de la de los resultados de dinámica molecular.

En la tabla 5.5 comparamos los valores dados por nuestra teoría con los de la extensión de la teoría WCA a este tipo - de sistemas publicada muy recientemente por Tildesley<sup>47</sup>. Las diferencias no son muy grandes entrambas pero puede señalarse una ligera mejor calidad de de nuestros resultados en el único modelo para el que que disponemos de datos numéricos del trabajo de Tildesley. Este hecho parece comprobar nuestra inicial hipótesis de que la supremacía de la teoría WCA en monoatómicas no era del todo extrapolable a sistemas poliatómicos. Estas conclusiones , que deben tomarse únicamente como provisionales ya que para afirmar - estos hechos se requeriría un estudio más profundo , parecen avallados por la propia afirmación del autor del susodicho trabajo de que probablemente la utilización en su teoría de un diámetro de - esferas duras independiente de la densidad conduciría a resultados idénticos.

### 5.3 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS HALOGENOS

TABLA 5.5 - COMPARACION DE LA PRESION REDUCIDA PARA EL MODELO  $L^*=0.608$  CON OTROS RESULTADOS TEORICOS Y DE SIMULACION .

$\rho$	$p^*$ (Este trabajo)	$p^*$ (Tildesley)	$p^*$ (Simulación)
$T^* = 1.50$			
0.541	2.36	2.82	2.51
0.512	0.97	1.21	1.02
0.485	0.10	0.10	0.10
$T^* = 1.85$			
0.541	4.31	4.85	4.57
0.512	2.58	2.83	2.67
0.485	1.44	1.52	1.44
0.455	0.58	0.56	0.56
0.421	-0.02	-0.07	-0.04

TABLA 5.6 - PARAMETROS INTERMOLECULARES  
POTENCIAL LENNARD-JONES ATOMO-ATOMO

Sustancia	$(\epsilon_{xx}/k)/K$	$\sigma_{xx}/\text{\AA}$	$L^*$
$F_2$	52.8	2.825	0.505
$Cl_2$	173.5	3.353	0.608
$Br_2$	257.2	3.538	0.630

El principal problema de la utilización de nuestra teoría a estos sistemas es la escasez de datos experimentales para ellos. Los que aquí utilizaremos están tomados del trabajo citado de Singer y col. Estos autores han comparado sus resultados con los datos experimentales disponibles que se refieren fundamentalmente a propiedades a lo largo de la curva de equilibrio líquido-vapor. Para calcular la densidad de coexistencia de la fase líquida suponen que, puesto que los resultados de simulación tienen un error en la presión de 20-40 bares, puede obtenerse simplemente extrapolando sus resultados a presión cero. Este procedimiento será válido siempre que la presión de equilibrio del sistema real sea baja lo cual se cumple si la temperatura no es muy próxima al valor crítico experimental. Otro inconveniente del método es que no permite el cálculo de la presión de vapor.

Siguiendo a estos autores hemos calculado, para cada sustancia y densidad, la temperatura a la que la presión es cero. Para ello hemos interpolado del ajuste de los datos teóricos a un polinomio de segundo grado. Los resultados a presión cero se escribieron en las tablas 5.1 - 5.4. Reconvirtiendo las magnitudes reducidas mediante los parámetros propuestos por Singer y col. para cada sistema (tabla 5.6) obtenemos las densidades de coexistencia a diferentes temperaturas. Por una nueva interpolación numérica pueden obtenerse entonces las densidades de la fase líquida a las temperaturas para las que disponemos de datos experimentales. Estos resultados se presentan en las tablas 5.7 - 5.10 junto con los va-

TABLA 5.7 - DENSIDADES DE COEXISTENCIA  
DE LA FASE LIQUIDA -  $F_2$

T/K	$\rho/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Teorica	Simul	Exptl
54	45.61	44.90	44.80
80	40.17	40.19	40.44
100	35.99	36.39	36.66
120	31.81	32.41	32.05

TABLA 5.8 - DENSIDADES DE COEXISTENCIA  
DE LA FASE LIQUIDA -  $Cl_2$

T/K	$\rho/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Teorica	Simul	Exptl
173.1	24.27	24.29	24.22
203.1	23.34	23.31	23.34
238.1	22.04	22.06	22.07
273.1	20.67	20.70	20.70
293.1	19.85	19.86	19.87
313.1	18.97	19.02	18.97
333.1	18.07	18.12	17.99



TABLA 5.9 - DENSIDADES DE COEXISTENCIA  
DE LA FASE LIQUIDA - Br<sub>2</sub>

T/K	$\rho/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Teorica	Simul	Exptl
260	20.42	20.18	20.15
340	18.54	18.48	18.48
400	17.13	17.11	17.16
450	15.96	15.91	15.87

TABLA 5.10 - DENSIDADES DE COEXISTENCIA  
DE LA FASE LIQUIDA - CO<sub>2</sub>

T/K	$\rho/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Teorica	Simul	Exptl
233	24.58	24.73	25.34
253	23.45	23.24	23.41
273	21.90	21.65	21.12

lores correspondientes a dinámica molecular y los datos experimentales. Dentro de lo limitado del estudio, puede afirmarse una extraordinaria concordancia general ya que es superior incluso a la obtenida para el nitrógeno. Esta afirmación puede apreciarse más claramente comparando las gráficas para  $F_2$  (Fig 5.6),  $Cl_2$  y  $Br_2$  (Fig. 5.7) con la correspondiente al  $N_2$ . En estas gráficas, la teoría se representa por líneas mientras los datos experimentales son los puntos. Sin embargo esta concordancia no debe sorprendernos puesto que los parámetros del potencial intermolecular han sido calculados precisamente de forma que las densidades de coexistencia se ajusten lo más posible a los valores experimentales. Así pues, aunque cabe hablar de la buena capacidad del modelo y de la teoría para reproducir los resultados experimentales no se pueden extrapolar estas conclusiones al conjunto de propiedades fuera de la zona de coexistencia. Aún más, como es sabido, es en la zona de coexistencia donde estas teorías no son del todo aplicables debido a las fluctuaciones en densidad del sistema. De esta forma, se utilizan unos valores experimentales para ajustar un potencial intermolecular en una zona donde necesariamente deben existir discrepancias entre teoría y experimento. Es lógico suponer entonces que la aplicación de este potencial en otras regiones diferentes a la curva de coexistencia pueden dar lugar a discrepancias ajenas a la validez de la teoría utilizada. Este hecho es visible en el caso del  $CO_2$  en que un estudio más riguroso es factible por la gran abundancia de datos experimentales. De ello nos ocuparemos en la próxima sección.

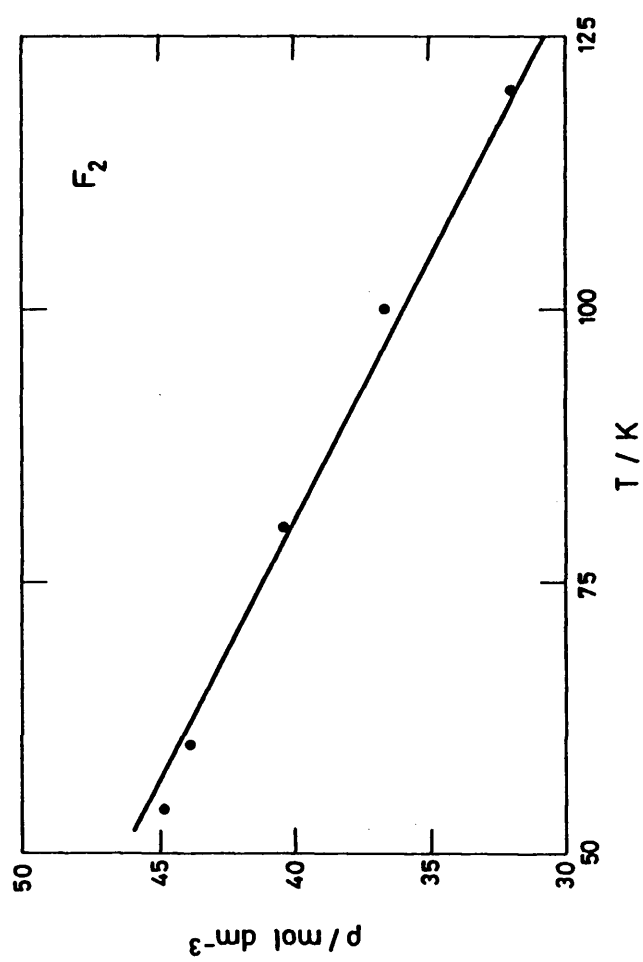


FIG. 5.6

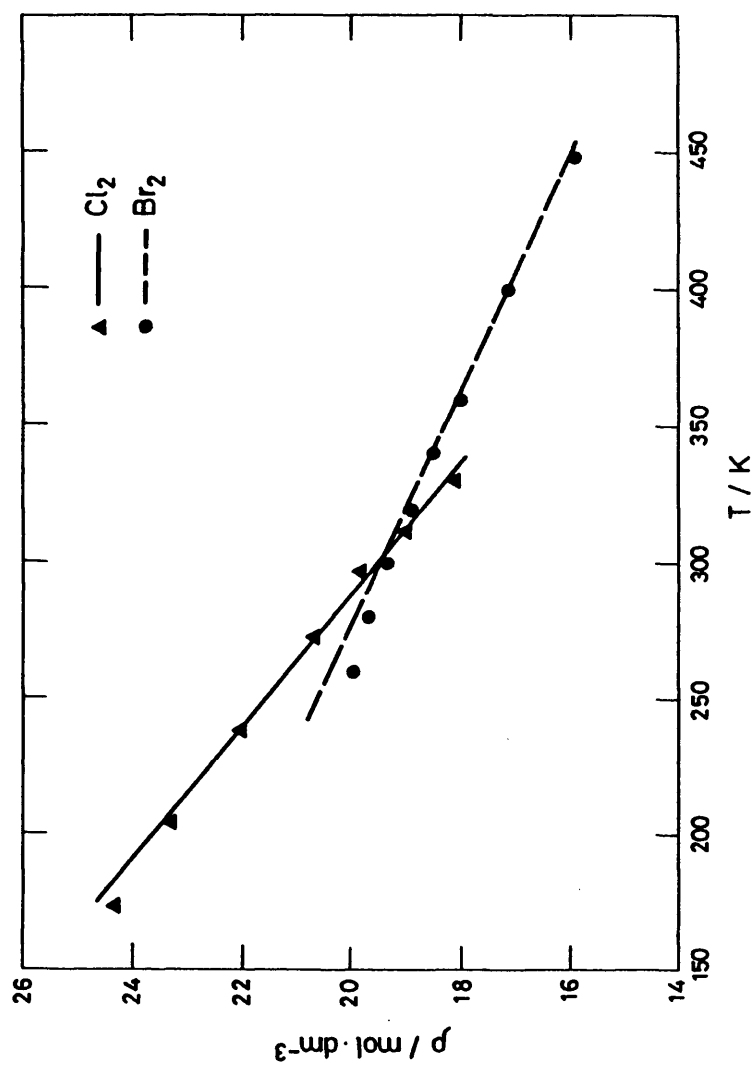


FIG. 5.7

#### 5.4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL CO<sub>2</sub> (diatómico)

Las razones para aplicar nuestra teoría al CO<sub>2</sub> , su puesto compuesto por dos centros de interacción , son varias. Ya hemos señalado cómo la molécula resultante es un buen modelo para estudiar la variación de las propiedades con la anisotropía molecular. Por otro lado está el propio interés de estudiar el resultado de trabajar con dos modelos diferentes para una misma molécula como sería en este caso suponer la presencia de dos o tres centros de interacción idénticos en la molécula de anhídrido carbónico. Esta posibilidad no la llevaremos a cabo en la presente memoria pero los resultados aquí presentados supondrán un avance esa dirección.

Con ser importantes las razones expuestas anteriormente existe un argumento que , en el presente contexto , nos parece decisivo. La valoración de los resultados obtenidos para los halógenos deja muchos interrogantes debido a lo limitado de la región estudiada por la ausencia de datos experimentales. El tratamiento del CO<sub>2</sub> del que se concen ampliamente sus propiedades termodinámicas - puede entonces despejar parte de las incógnitas. La elección de este sistema como final de nuestro trabajo tiene entonces por objeto dar una visión lo más acabada posible de los problemas de aplicación de la teoría a sistemas diatómicos antes de aventurarnos en sistemas más complejos.

Comenzemos situando el problema de forma análoga a co

mo lo hicimos con los halógenos. Así , a partir de las isócoras - en magnitudes reducidas presentadas en la tabla 5.4 puede calcularse para cada densidad el valor de la temperatura para la que la presión es cero. Por interpolación puede conocerse entonces a qué temperatura corresponde una densidad determinada. Para comparar este resultado con los valores experimentales de las densidades de coexistencia es necesario reconvertir las magnitudes reducidas lo que hemos hecho con los siguientes parámetros del potencial

$$\epsilon_{xx} / k = 163.6 \text{ K} \quad ; \quad \sigma_{xx} = 2.989 \text{ A}$$

La tabla 5.10 muestra los resultados obtenidos , - que coinciden apreciablemente bien con los experimentales<sup>56</sup>. La concordancia es algo menos satisfactoria que en el caso de los halógenos pero es , aún así , del mismo orden que la obtenida para el nitrógeno. Como era de esperar la comparación con los datos de simulación es excelente con lo que se confirma la información suministrada por la figura 5.5 . Puede decirse entonces que , con las matizaciones que expondremos posteriormente , el modelo diatómico representa de forma válida las interacciones moleculares del CO<sub>2</sub> .

Hemos calculado a continuación la presión y el factor de compresibilidad a lo largo de tres isotermas representativas. Una , la de 400 K , corresponde a una temperatura moderadamente alta , lejos de la zona crítica experimental. Otra temperatura , 310 K está muy próxima a la isoterma crítica (304.2 K) y , finalmente, la de 260 K pertenece a la zona de bajas temperaturas. Los resulta

TABLA 5.11 - PRESION Y FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DEL CO<sub>2</sub> (Modelo diatómico)

T = 260 K			T = 310 K			T = 400 K		
$\rho/(g/cc)$	p/bar	z	$\rho/(g/cc)$	p/bar	z	$\rho/(g/cc)$	p/bar	z
0.20	41.7	0.425	0.10	46.5	0.794	0.10	66.3	0.877
0.40	-34.4	-0.175	0.20	67.7	0.578	0.20	114	0.755
0.60	-192	-0.653	0.30	63.9	0.363	0.30	146	0.643
0.80	-298	-0.759	0.40	38.7	0.165	0.40	168	0.556
1.00	-30.1	-0.061	0.60	-36.1	-0.103	0.50	192	0.509
1.03	77.7	0.154	0.70	-47.7	-0.116	0.60	238	0.524
1.06	211	0.406	0.80	0.7	0.002	0.70	332	0.628
1.075	289	0.547	0.85	62.8	0.126	0.80	518	0.856
1.09	374	0.699	0.90	161	0.305	0.90	854	1.255
1.105	468	0.862	0.95	305	0.548	1.00	1425	1.885
1.12	571	1.038	1.00	507	0.866			
1.135	683	1.225	1.06	846	1.363			
1.15	806	1.426	1.09	1064	1.666			

dos se reflejan en la tabla 5.11 y en las figuras 5.8 y 5.9 .

La correlación entre valores teóricos (líneas continuas) y experimentales (puntos negros) sigue las mismas pautas en las tres isotermas. Dentro de una concordancia general aceptable pueden apreciarse claramente las discrepancias a densidades moderadas en que las magnitudes son subestimadas. Al alcanzar la densidad un valor próximo a  $0.9 - 1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  la tendencia se invierte y los resultados teóricos son superiores a los experimentales.

La sorpresa producida por este comportamiento no viene tanto de la importancia cuantitativa de las desviaciones como de la novedad que suponen pues todos los resultados encontrados - hasta el momento no permitían predecir estas diferencias , aunque evidentemente tampoco las excluían. El análisis de los resultados indicó claramente la validez de la teoría , al menos a altas densidades , por predecir correctamente las propiedades del modelo utilizado. Por otro lado hemos señalado que las densidades de coexistencia dadas por simulación coincidían aceptablemente con los valores experimentales. Entonces , ¿ cuál es la razón de las discrepancias a altas densidades ? . La respuesta nos la da la inclusión de los resultados de dinámica molecular dentro de la gráfica del factor de compresibilidad (cuadrados blancos). Aquí se ve que , - aunque a presión cero experimento y simulación pueden coincidir apreciablemente , al aumentar la densidad los datos pseudoexperimentales estiman por exceso el factor de compresibilidad real del



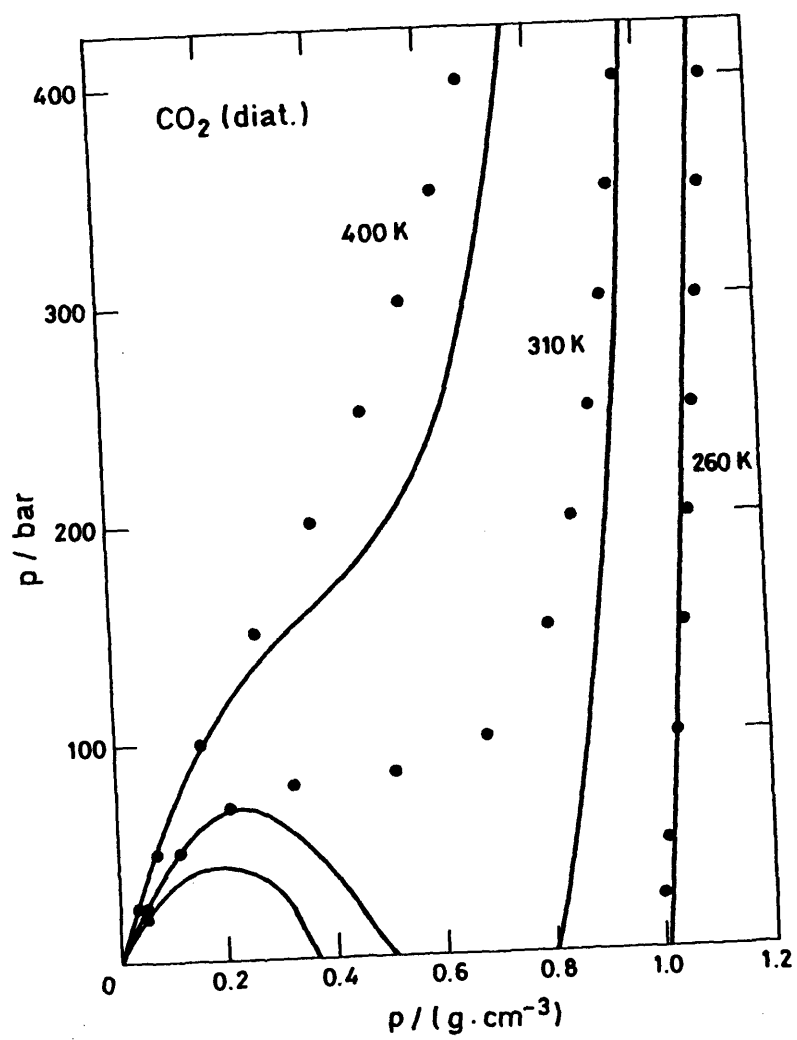


FIG. 5.8

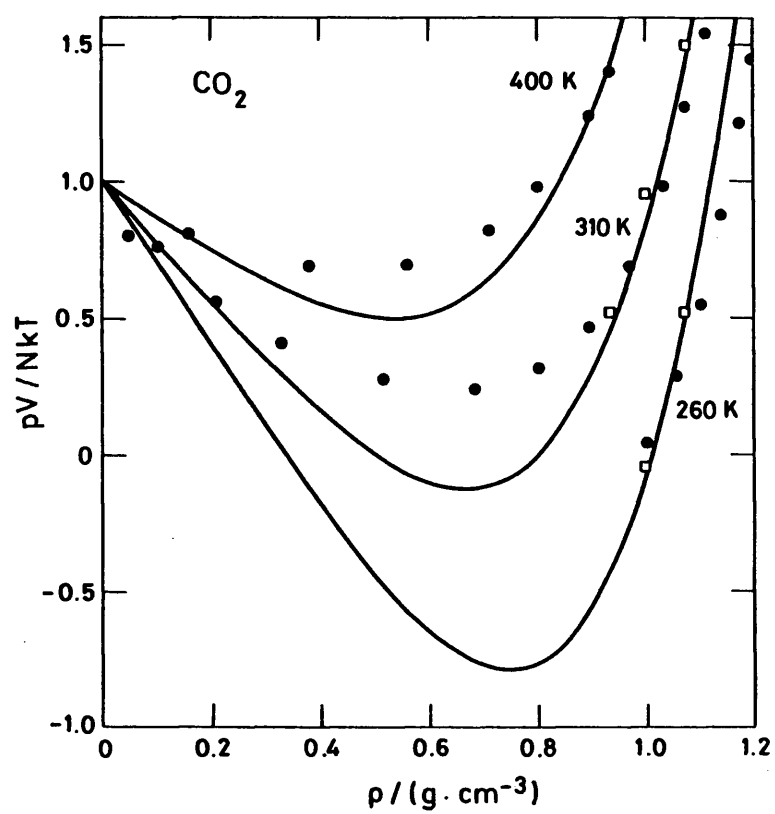


FIG. 5.9

sistema. Como al mismo tiempo los resultados de simulación del mo  
delo molecular caen casi exactamente sobre las curvas teóricas ,  
es obvio que las desviaciones provienen , al menos para altas den  
sidades , de que el modelo utilizado no es del todo adecuado.

Tres serían las posibilidades que permitirían expli-  
car la validez limitada del modelo de potencial empleado. Por una  
parte , la propia naturaleza del modelo ISM diatómico propuesto -  
para una molécula formada por tres átomos. Además está el hecho -  
de utilizar un potencial átomo-átomo que no tiene en cuenta el im  
portante momento cuadrupolar de esta molécula. Por último , es ne  
cesario poner en cuestión los parámetros del potencial Lennard-Jo  
nes diatómico por lo poco representativo de los puntos utilizados  
para su ajuste (4 valores a lo largo de la curva de coexistencia).  
El hecho señalado de la coincidencia entre valores teóricos y ex-  
perimentales en la zona de ajuste junto con las discrepancias en  
el resto de las regiones parecen avalar que la última posibilidad  
descrita puede ser la más importante de entre las tres.

Finalizaremos esta memoria con el estudio de la cur  
va de equilibrio líquido-vapor del  $\text{CO}_2$  (tabla 5.12). Las densidades  
de coexistencia de la fase líquida han sido calculadas a bajas tem  
peraturas buscando la densidad para la que la presión teórica es  
cero. Este procedimiento no permite obtener ni la presión de equi  
librio ni la densidad de la fase de vapor. Por esta razón pueden  
distinguirse claramente los valores así obtenidos de los calcula-

TABLA 5.12 - CURVA DE COEXISTENCIA . CO<sub>2</sub> (diatómico)

T/K	p/bar	$\rho_l$ /(g/cc)	$\rho_v$ /(g/cc)
239	--	---	1.076
260	14	0.035	1.013
281	--	---	1.013
310	51	0.105	0.841
330	70	0.156	0.750
340	82.3	0.191	0.701
350	95.4	0.241	0.639
360	110.1	0.308	0.558

TABLA 5.13

MAGNITUDES CRITICAS . CO<sub>2</sub> (diatómico)

	Teoría	Expt1
T/K	365	304.2
p/bar	118	73.82
$\rho$ /(g/cc)	0.430	0.466

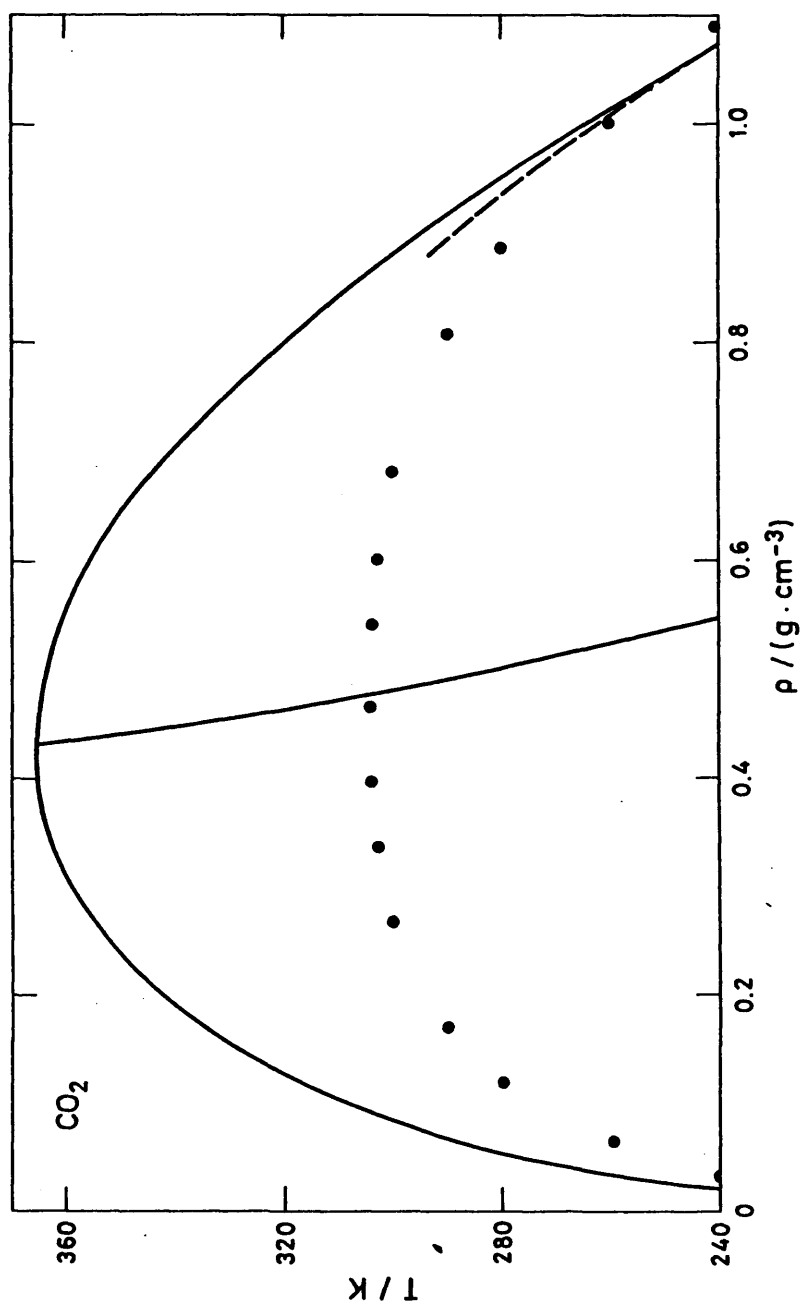


FIG. 5.10

dos por el procedimiento de las áreas iguales en un diagrama p-V. La representación gráfica de ambos resultados (figura 5.10) revela más claramente aún la gran diferencia con los resultados experimentales. En realidad en estas magnitudes aparecen reforzados los posibles errores del modelo potencial con los errores teóricos que en la zona crítica fueron encontrados para el nitrógeno. De esta forma las densidades de coexistencia de las dos fases son correctamente predichas únicamente a bajas temperaturas. Para ilustrar la validez del procedimiento de cálculo de la densidad de coexistencia como densidad para la que la presión es cero hemos dibujado los valores así obtenidos con línea de trazos. Como puede apreciarse el procedimiento es útil para temperaturas alejadas del punto crítico.

Como consecuencia de lo expuesto en el párrafo anterior se obtiene un valor muy alto de la temperatura crítica y otro aceptable para la densidad (tabla 5.13). La presión crítica es el resultado de dos errores contrapuestos : La subestimación de la presión a densidades moderadas y la sobreestimación de la temperatura crítica. El valor calculado para esta magnitud difiere considerablemente del experimental pero no tanto como cabía esperar de acuerdo con el valor de temperatura crítica.

Otra importante consecuencia de los resultados obtenidos para las magnitudes críticas es que nuestra suposición de que la isoterma de 400 K está alejada de la zona crítica queda

ahora en entredicho. Es posible explicar entonces , aunque sólo -  
de forma parcial , las notorias desviaciones en esta isoterma a -  
bajas densidades como un efecto de la proximidad de la zona crítica.  
ca.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha elaborado una teoría de perturbaciones para fluidos poliatómicos. Como potencial intermolecular se usa el modelo de potencial átomo-átomo. Como resultado de la teoría se propone una expresión en primer orden de perturbación para la energía libre de Helmholtz del sistema. La teoría incluye como caso particular la teoría de Barker y Henderson para líquidos monatómicos por lo que cabe considerarla como una extensión de ésta.

El sistema de referencia es un fluido de cuerpos duros en que cada partícula está constituida por esferas duras - cuyos diámetros dependen de la temperatura a través de una sencilla relación proporcionada por la teoría.

Se ha aplicado la teoría al estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas diatómicos homonucleares , tanto a nivel de modelos moleculares con diferentes anisotropías moleculares como de cálculo de magnitudes para sistemas reales , - en particular , nitrógeno , cloro , bromo y dióxido de carbono.

Como resultado de este estudio podemos concluir :



1. La teoría predice un amplio conjunto de propiedades termodinámicas de sistemas cuasi-esféricos con precisión comparable a la teoría original de Barker y Henderson para fluidos simples. Por tanto la teoría es válida para el estudio de sistemas densos salvo en la zona crítica donde es necesario correcciones de segundo orden.
2. La teoría conduce a valores de la presión reducida concordantes con los datos de dinámica molecular cualquiera que sea el grado de anisotropía molecular, la temperatura y la densidad. La calidad de los resultados es del mismo orden que la proporcionada por la extensión de Tildesley de la teoría WCA a este tipo de sistemas aparecida recientemente.
3. Las densidades de coexistencia calculadas para las moléculas de flúor, cloro y bromo están en excelente concordancia con los valores experimentales.
4. El estudio de las propiedades termodinámicas del dióxido de carbono supuesto formado por dos centros de interacción señala la validez general del modelo propuesto para este sistema. Las pequeñas discrepancias encontradas pueden explicarse por una posible falta de optimización de los parámetros propuestos en la bibliografía para el potencial intermolecular.

## BIBLIOGRAFIA

1. J.D. Van der Waals, *Z. Phys. Chem.*, 5, 133, (1889)
2. J.A. Barker, *Lattice Theories of Liquid State*, Pergamon Press, Oxford, (1963)
3. J.K. Percus y G.J. Yevick, *Phys. Rev.*, 110, 1, (1958); J.K. Percus, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 462, (1962)
4. L.S. Ornstein y F. Zernike, *Prod. Akad. Sci. Amsterdam*, 17, 793 (1914)
5. R.O. Watts, *Specialist Periodical Report (Statistical Mechanics)*, Cap.1, Ed. K. Singer, Chemical Society, London, (1973)
6. J. Brocas, *Chemical Applications of Graph Theory*, Ed. A.T. Banaban, Academic Press, New York, (1976)
7. V. Volterra, *Theory of Functionals*, Dover Press, New York, (1959)
8. T. Morita y K. Hiroike, *Prog. Theor. Phys.*, 23, 1003, (1960)  
M.L. Krasnov, G.I. Makarenko y A.I. Kiseliyov, *Calculo Variacional*, MIR, Moscú, (1976)

9. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller y A.H. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087, (1953)
10. B.J. Alder y T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 27, 1208, (1957)
11. R.W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 22, 1420, (1954) ; D.A. Mc Quarrie y J.L. Katz, *J. Chem. Phys.*, 44, 2393, (1966) ; J.S. Rowlinson, *Mol. Phys.*, 8, 107, (1964)
12. J.A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 47, 2856, (1967) ; id., *Ibid.*, 47, 4714, (1967)
13. J.D. Weeks, D. Chandler y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 54, 5237, (1971)
14. J.A. Pople, *Proc. R. Soc. A*, 221, 498, (1954) ; J.W. Perram y L.R. White, *Mol. Phys.*, 24, 1133, (1972) ; id., *Ibid.*, 27, 527, (1974) ; M.S. Ananth, K.E. Gubbins y C.G. Gray, *Mol. Phys.*, 28, (1974) ; W.R. Smith, I. Nezbeda, T.W. Melnyk y D.D. Fitts, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, 130, (1978) ; N. Quirke y J.W. Perram, *Faraday Discuss.*, 66, 173, (1978) ; T.W. Melnyk y W.R. Smith, *Mol. Phys.*, 40, 317, (1980) ; N. Quirke, J.W. Perram y G. Jacucci, *Mol. Phys.*, 39, 1311, (1980)
15. T. Boublik, *Mol. Phys.*, 32, 1737, (1976)

16. H.C. Andersen y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 57, 1918, (1972)  
D. Chandler y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 57, 1930, (1972)
  
17. C.S. Hsu, D. Chandler y L.J. Lowden, *Chem. Phys.*, 14, 213,  
(1976) ; C.S. Hsu y D. Chandler, *Mol. Phys.*, 36, 215, (1978) ;  
id., *Ibid.*, 37, 299, (1979)
  
18. D. Henderson y J.A. Barker, *Physical Chemistry - An Advance  
Treatise : Liquid State, Vol. VIII A*, Cap. 6, Ed. H. Eyring,  
Academic Press, New York, (1971) ; W.R. Smith, *Specialist Pe-  
riodical Report (Statistical Mechanics)*, Cap. 2, Ed. K. Singer  
, Chemical Society, London, (1973) ; A. Munster, *Statistical  
Thermodynamics*, Cap. 16, Academic Press, New York, (1974) ;  
J.A. Barker y D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, 48, 587, (1976)
  
19. N.F. Carnahan y K.E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 51, 635, (1969)  
; id., *Ibid.*, 53, 600, (1970)
  
20. W.R. Smith, D. Henderson y J.A. Barker, *J. Chem. Phys.*, 53,  
508, (1970)
  
21. L. Verlet y J.J. Weiss, *Phys. Rev. A*, 5, 939, (1972)
  
22. J.P. Hansen y I.R. Mc Donald, *Theory of Simple Fluids*, Acade-  
mic Press, London, (1976)
  
23. L. Verlet y D. Levesque, *Physica*, 36, 254, (1967) ; L. Verlet

- Phys. Rev.*, 159, 98, (1967) ; D. Levesque y L. Verlet, *Phys. Rev.*, 182, 307, (1969)
24. J.L.F. Abascal y E. Enciso, *An. Quím.*, 75, 32, (1979) ; E. Enciso, J.L.F. Abascal y S. Lago, *An. Quím.*, 75, 300, (1979)
25. P.S.Y. Cheung y J.G. Powles, *Mol. Phys.*, 30, 921, (1975)
26. J. Barojas, D. Levesque y B. Quentrec, *Phys. Rev. A*, 7, 1092 (1973)
27. K. Singer, A. Taylor y V.L. Singer, *Mol. Phys.*, 33, 1757, (1977) *id.*, *Ibid.*, 37, 1239, (1979) ; S. Romano y K. Singer, *Mol. Phys.* 37, 1765, (1979) ; E. Detyna, J.V.L. Singer, K. Singer y A. Taylor, *Mol. Phys.*, 41, 31, (1980)
28. S. Murad, J. Evans, K.E. Gubbins, W.B. Street y D.J. Tildesley, *Mol. Phys.*, 37, 725, (1979) ; J.G. Powles, W.A.B. Evans, E. Mc Grath, K.E. Gubbins y S. Murad, *Mol. Phys.*, 38, 893, (1979) ; S. Murad, K.E. Gubbins y J.G. Powles, *Mol. Phys.*, 40, 253, (1980) ; O. Steinhauser y M. Neumann, *Mol. Phys.*, 37, 1921, (1979) ; O. Steinhauser y M. Neumann, *Mol. Phys.*, 40, 115, (1980)
29. W.A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 39, 3197, (1963) ; J.R. Sweet y W.A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 47, 3022, (1967) ; *id.*, *Ibid.*, 47

- , 3029, (1967) ; Y.D. Chen y W.A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 50, 1428, (1969) ; J.R. Sweet y W.A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 50, 668, (1969) ; Y.D. Chen y W.A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 52, 5284, (1970) ; id., *Ibid.*, 54, 703, (1971) ; W.A. Steele y S. I. Sandler, *J. Chem. Phys.*, 61, 1315, (1974) ; T.B. Mc Rury, W.A. Steele y B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 64, 1288, (1976)
30. J.A. Barker y A. Pompe, *Aust. J. Chem.*, 21, 1683, (1968)
31. J.A. Barker, R.A. Fischer y R.O. Watts, *Mol. Phys.*, 21, 657, (1971)
32. T.L. Hill, *Statistical Mechanics*, Mc Graw Hill, New York, (1956)
33. L.J. Lowden y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 59, 6587, (1973) ; id., *Ibid.*, 61, 5228, (1974) ; id., *Ibid.*, 62, 4246, (1975) ;
35. L.J. Lowden, *RISM, RISMGR, RISMSK, Programa n° QCPE 306, Quant. Chem. Prog. Exch.*, Indiana Univ., Bloomington, IN. 47401
35. T. Boublik e I. Nezbeda, *Chem. Phys. Lett.*, 46, 315, (1977) ; T. Boublik, *J. Chem. Phys.*, 63, 4084, (1975)
36. I. Nezbeda, *Mol. Phys.*, 33, 1287, (1977)
37. D.J. Tildesley y W.B. Street, *Mol. Phys.*, 41, 85, (1980)

38. D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 59, 2742, (1973) ; B.M. Ladany y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 62, 4308, (1975) ; D. Chandler, *Mol. Phys.*, 31, 1213, (1976) ; R.P. Hazoumé, *Mol. Phys.*, 36, 1061, (1978) ; R. Topol y P. Claverie, *Mol. Phys.*, 35, 1753 (1978)
39. *Standard Mathematical Tables*, 22<sup>th</sup> Edition, C.R.C. Press, Ohio, (1973)
40. E. Lorch, *J. Phys.*, C2, 229, (1969) ; J.H. Clarke, *Mol. Phys.*, 29, 581, (1975)
41. N.K.G. Filon, *Proc. R. Soc. Edinb.*, 49, 38, (1929)
42. D. Chandler, C.S. Hsu y W.B. Street, *J. Chem. Phys.*, 66, 5231, (1977)
43. W.B. Street y D.J. Tildesley, *J. Chem. Phys.*, 68, 1275, (1978)
44. B.C. Freasier, *Chem. Phys. Lett.*, 35, 280, (1975) ; B.C. Freasier, D. Jolly y R.J. Bearman, *Mol. Phys.*, 31, 255, (1976) ; B.C. Freasier, D. Jolly y R.J. Bearman, *Mol. Phys.*, 32, 1463, (1976) ; D. Jolly, B.C. Freasier y R.J. Bearman, *Chem. Phys. Lett.*, 46, 75, (1977)
45. F. Kohler, W. Marius, N. Quirke, J.W. Perram, C. Hoheisel y H.

Breitenfelder-Manske, *Mol. Phys.*, 38, 2057, (1979) ; J. Fischer y N. Quirke, *Mol. Phys.*, 38, 1703, (1979). Ver asimismo las - referencias 14 y 44.

46. R.T. Jacobsen y R.B. Stewart, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2 , 757, (1973)

47. D.J. Tildesley, *Mol. Phys.*, 41, 341, (1980)

48. T.L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, London, (1960)

49. F.B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis*, Mc Graw-Hill, New York, (1956)

50. A.H. Narten , E. Johnson y A. Habenschuss, *J. Chem. Phys.*, 73 , 1248, (1980)

51. D.J. Evans, *Mol. Phys.*, 33, 979, (1977) ; D.J. Evans, *Mol. Phys.* 34, 103, (1977) ; D.J. Evans y W.B. Street, *Mol. Phys.*, 36, 161, (1978)

52. A.H. Narten, R. Agrawal y S.I. Sandler, *Mol. Phys.*, 35, 1077, (1978) ; R. Agrawal, S.I. Sandler y A.H. Narten, *Mol. Phys.*, 35, 1087, (1978)

53. T.L. Cottrell, *The strengths of Chemical Bonds*, Butterworths,



London, (1958)

54. J.W. Perram, *Mol. Phys.*, 30, 1505, (1975)

55. J. Ramon Rodriguez y V. Perez Villar, *An. Fls.*, 72, 157, (1976)  
; H.B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York,  
(1966)

56. IUPAC, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State*,  
*Carbon Dioxide*, Pergamon Press, Oxford, (1976)

## APENDICE A

CALCULO DE LAS INTEGRALES  $L_j$ 

Las integrales  $L_j$  aparecen al calcular la transformada de Fourier de la función de correlación directa átomo-átomo. Se definieron mediante la expresión (3.36), a saber

$$L_j = \int_0^1 x (x-1) \operatorname{sen}(kxd) dx \quad (\text{A.1})$$

Para su resolución es necesario desarrollar el binomio de Newton  $(x-1)^{j-1}$  con lo que la relación anterior se transforma en

$$L_j = \sum_{s=0}^{j-1} \left[ \frac{(-1)^{j+s-1} (j-1)!}{s! (j-s-1)!} \right] \int_0^1 x^{s+1} \operatorname{sen}(kxd) dx \quad (\text{A.2})$$

Esta nueva integral tiene solución analítica

$$\begin{aligned} \int_0^1 x^{s+1} \operatorname{sen}(kxd) dx &= \cos(kd) \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{s+1}{2} \rfloor} (-1)^{r+s} \frac{(s+1)!}{(s-2r+1)!} \cdot \frac{x^{(s-2r+1)}}{(kd)^{(2r+1)}} + \\ &+ \operatorname{sen}(kd) \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{s+1}{2} \rfloor} (-1)^r \frac{(s+1)!}{(s-2r)!} \cdot \frac{x^{(s-2r)}}{(kd)^{(2r+2)}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde las barras denotan la parte entera de la magnitud correspondiente. Las expresiones particularizadas para los primeros valores de  $j$  son bastante simples. Vamos a escribir a continuación los valores de estas integrales para los cuatro primeros términos. Para

ello, llamemos  $k' = k \cdot d$  con lo que obtenemos

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{\sin k'}{k'} - \frac{\cos k'}{k'^2} \\
 L_2 &= \frac{2}{k'^3} (\cos k' - 1) + \frac{\sin k'}{k'^2} \\
 L_3 &= -\frac{6 \sin k'}{k'^4} + \frac{4 \cos k'}{k'^3} + \frac{2}{k'^2} + \frac{\sin k'}{k'^2} - L_2 \\
 L_4 &= -\frac{24}{k'^5} (\cos k' - 1) - \frac{12 \sin k'}{k'^4} + \frac{2}{k'^3} (\cos k' - 1) - L_3
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Cuando se evalúan estas expresiones para valores de  $k'$  muy bajos - se presentan problemas debidos al error con que los ordenadores - calculan las funciones trigonométricas. Por ello damos a continuación el desarrollo de Taylor de las expresiones (A.3) en torno al punto  $k'=0$  que deben utilizarse cuando  $k'$  es menor que 0.5

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{k'}{3} - \frac{k'^3}{30} + \frac{k'^5}{840} - \frac{k'^7}{45360} \\
 L_2 &= -\frac{k'}{12} + \frac{k'^3}{180} - \frac{k'^5}{6720} \\
 L_3 &= \frac{k'}{30} - \frac{k'^3}{630} + \frac{k'^5}{30240} \\
 L_4 &= -\frac{k'}{60} + \frac{k'^3}{1680} - \frac{k'^5}{10080}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

# APENDICE B

## INTEGRACION DE LAS EXPRESIONES ANALITICAS DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

Se trata de obtener las expresiones analíticas de la energía libre de Helmholtz de nuestro sistema de referencia a partir de la expresión correspondiente del factor de compresibilidad. Vamos a hacer la deducción para una ecuación bastante general y luego particularizaremos a nuestras expresiones. La ecuación de partida toma la forma

$$Z = \frac{1 + ay + by^2 + cy^3}{(1-y)^3} \quad (B.1)$$

donde, como vimos en el texto,  $y$  es la fracción de empaquetamiento  $y = \rho V(\text{dumbell}) = \frac{\pi}{6} \rho d_{eq}^3$  siendo  $d_{eq}$  el diámetro de la esfera de igual volumen al de la "dumbell". Recordemos también que  $d_{eq}^3 = (1+3l^*/2 - l^{*3}/2)d^3$  siendo  $l^* = l/d$  y  $l$  la distancia entre centros. En estas condiciones

$$\int (z/\rho) d\rho = \int \frac{d\rho}{\rho(1-\rho V)^3} + aV \int \frac{d\rho}{(1-\rho V)^3} + bV^2 \int \frac{\rho d\rho}{(1-\rho V)^3} + cV^3 \int \frac{\rho^2 d\rho}{(1-\rho V)^3} \quad (B.2)$$

Estas integrales pueden resolverse fácilmente mediante integración por partes y/o por ser inmediatas. Los resultados finales de cada uno de los tipos que aparecen en la expresión anterior pueden consultarse en cualquier tabla de integrales<sup>39</sup> obteniendo

$$\int \frac{d\rho}{\rho(1-\rho V)^3} = \ln \frac{\rho}{1-\rho V} + \frac{1}{1-\rho V} + \frac{1}{2(1-\rho V)^2}$$

$$\int \frac{d\rho}{(1-\rho V)^3} = \frac{1}{2V(1-\rho V)^2}$$

(B.3)

$$\int \frac{\rho d\rho}{(1-\rho V)^3} = \frac{1}{V^2} \left[ \frac{1}{2(1-\rho V)^2} - \frac{1}{(1-\rho V)} \right]$$

$$\int \frac{\rho^2 d\rho}{(1-\rho V)^3} = -\frac{1}{V^3} \left[ \ln(1-\rho V) + \frac{2}{1-\rho V} - \frac{1}{2(1-\rho V)^2} \right]$$

Sustituyendo estos valores en (B.2) , agrupando términos y simplificando queda la siguiente expresión

$$\int (z/\rho) d\rho = \ln \rho + (1+c) \ln \frac{1}{1-\rho V} + \frac{1-b-2c}{1-\rho V} + \frac{1+a+b+c}{2(1-\rho V)^2} \quad (B.4)$$

y por lo tanto

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int (z/\rho) d\rho = \ln \rho + (3+a-b-3c)/2 \quad (B.5)$$

Aplicando entonces la relación (4.5) se deduce

$$\frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = (1+c) \ln \frac{1}{1-y} + \frac{1-b-2c}{1-y} + \frac{1+a+b+c}{2(1-y)^2} - \frac{3+a-b-3c}{2} \quad (B.6)$$

Particularizamos entonces el resultado a la ecuación de Boublik dando a los coeficientes sus valores apropiados en función de  $\alpha$  (ver ecuación 3.71)

$$\frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1-y) + \frac{3\alpha - \alpha^2}{(1-y)} + \frac{\alpha^2}{(1-y)^2} - 3\alpha \quad (B.7)$$

Reuniendo las fracciones con un solo denominador se transforma en

$$\text{Boublik HCB} : \frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1-y) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)y - 3\alpha y^2}{(1-y)^2} \quad (B.8)$$

expresión que coincide con la dada por Tildesley<sup>47</sup> teniendo en cuenta que su definición de  $\alpha$  es la nuestra dividida por tres.

Análogamente, a partir de (B.6) y de la expresión de Nezbeda para moléculas HISM - ver (3.70) en página 86 - escrita en la forma

$$z = \frac{1 + (A-2)y + (1-A+B)y^2}{(1-y)^3} \quad (B.9)$$

llegamos al siguiente resultado

$$\frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = \ln \frac{1}{1-y} + \frac{A-B}{1-y} + \frac{B}{2(1-y)^2} - \frac{2A-B}{2} \quad (B.10)$$

o bien, la expresión equivalente

$$\frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = \ln \frac{1}{1-y} + \frac{y^2(B-2A) + 2Ay}{2(1-y)^2} \quad (B.11)$$

con lo que se obtiene la expresión final también coincidente con la que da Tildesley

$$\text{Nezbeda DB} : \frac{A_0 - A_{ideal}}{NkT} = -\ln(1-y) + \frac{By^2}{2(1-y)^2} + \frac{Ay}{(1-y)} \quad (B.12)$$

## APENDICE C

CALCULO DE LAS DERIVADAS DE LOS COEFICIENTES DE LAS  
FUNCIONES DE CORRELACION RESPECTO A LA DENSIDAD

Partimos del sistema de ecuaciones que define los valores de los  $n$  coeficientes de la función de correlación directa

$$F_j = 4\pi d^2 [C_j + \sum_i a_i B_{ij}] - \int_0^\infty \tilde{c}_{xx}(k) L_j [1 - (1+w)^3 \Delta^{-1}] k dk = 0 \quad (C.1)$$

De todas las variables que aparecen en estas expresiones, tanto  $w$  como  $C_j$ ,  $B_{ij}$  y  $L_j$  son independientes de la densidad. Si son funciones de  $\rho$  las variables  $a_i$ ,  $\tilde{c}_{xx}$  y  $\Delta$ . Por tanto

$$F_j' = (\partial F_j / \partial \rho) = 4\pi d^2 \sum_i a_i' B_{ij} - \int_0^\infty L_j \tilde{c}_{xx}' k dk + \int_0^\infty L_j (1+w)^3 \frac{\partial}{\partial \rho} (\tilde{c}_{xx} / \Delta) k dk \quad (C.2)$$

siendo  $a_i' = \partial a_i / \partial \rho$  y  $\tilde{c}_{xx}' = \partial \tilde{c}_{xx} / \partial \rho = 4\pi d^2 k' \sum_i a_i' L_i$

Además 
$$\frac{\partial (\tilde{c}_{xx} / \Delta)}{\partial \rho} = \frac{\tilde{c}_{xx}' + \tilde{c}_{xx}^2 (1+w)}{\Delta^2}$$

por lo que obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones para las derivadas de los coeficientes  $a_i'$

$$F_j' = 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (C.3)$$

$$F_j' = 4\pi d^2 \sum_i a_i' B_{ij} + \int_0^\infty L_j \left\{ 2 \tilde{c}_{xx}^2 (1+w)^3 \Delta^{-2} - \tilde{c}_{xx}' [1 - (1+w)^3 \Delta^{-2}] \right\} k dk$$

Este conjunto de  $n$  ecuaciones puede resolverse también por el método de Newton-Raphson que se esquematiza por el producto matricial

$$\hat{A}' \cdot \hat{\Lambda}' = - \hat{F}' \quad (C.4)$$

siendo  $\hat{\Lambda}'$  la matriz diferencia cuyo elemento  $i$  es  $\lambda_i' = a_i' - (a_i)_0$ ;  $\hat{A}'$  la matriz cuyo elemento  $A_{ij}'$  es  $\partial F_j' / \partial a_i'$  mientras el elemento  $F_j'$  de la matriz  $\hat{F}'$  ha sido definido por la expresión (C.3). El valor de  $A_{ij}'$  será entonces

$$A_{ij}' = 4n^2 d B_{ij} + \int_0^\infty L_j [1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-2}] (\partial \tilde{c}_{ij}' / \partial a_i') k dk \quad (C.5)$$

que conduce a

$$A_{ij}' = 4n^2 d \left[ B_{ij} - d/n \int_0^\infty L_i L_j \{1 - (1+\omega)^2 \Delta^{-2}\} dk \right] \quad (C.6)$$

es decir, que recordando la relación (3.53)

$$A_{ij} = A_{ij}' \quad (C.7)$$

Este importante resultado simplifica notablemente el cálculo de las derivadas de los coeficientes pues la mayor parte de estos cálculos han sido realizados para la obtención de los coeficientes. De esta forma, el cálculo de la presión de perturbación se simplifica notablemente.

